

CHIMIE PENTRU TEXTILE SI PIELARIE- colocviu 3k

Curs– 28 ore

- 1. Notiuni fundamentale. Legile chimiei - 4 ore**
- 2. Structura atomului - 4 ore**
- 3. Legaturi chimice - 4 ore**
- 4. Starile de agregare ale materiei - 8 ore**
 - Starea gazoasa**
 - Starea lichida**
 - Apa**
 - Solutii**
 - Starea coloidala**
- 5. Termodinamica si cinetica chimica – 2 ore**
- 6. Notiuni de chimie organica – 4 ore**
- 7. Reactii chimice - 2 ore**

Laborator -14 ore

- 1. Analiza substantelor oxidante - 6 ore**
- 2. Analiza tensidelor - 4 ore**
- 3. Analiza colorantilor - 4 ore**

Bibliografie

1. C. Ioan, Gh. Burlacu, M. Bezdadea, Chimie generala, p. I-a si a II-a, Rotaprint, Iasi, 1978
2. C.D. Nenitescu, Chimie generala, EDP Bucuresti, 1972
3. S. Ifrim, Chimie generala, EDP, Bucuresti, 2003
4. I. Rosca, D. Sutiman, D. Sibiescu, G. Doncean, Introducere in chimia anorganica moderna, Atom, molecula, substanta, Ed. Performantica, Iasi, 2000
5. Tabelul lui Mendeleev

CAP. 1 NOTIUNI FUNDAMENTALE DE CHIMIE

-Necesitatea studiului chimiei de catre viitorii ing. textilisti nechimisti

-Teoria atomo-moleculara

Substante simple, substante compuse, definitii, clasificari

Atom

Element chimic

Molecula subs. Simple si a celor compuse

Formule chimice

Masa atomica si atom gram

Masa moleculara, molecula gram

Volum molar

Echivalent chimic

Valenta

- Legile fundamentale ale chimiei

-Legile ponderale

Legea conservarii masei

Legea conservarii energiei

Legea proportiilor definite (legea proportiilor constante)

Legea proportiilor multiple

Legea proportiilor echivalente

- Legile volumice

Legea lui Avogadro

Legea incalzirii / dilatarii izobare- -Gay Lussac

Legea incalzirii / dilatarii izocore –Charles

Legea compresibilitatii izoterme – Boyle Mariotte

Legea amesecului de gaze - Dalton

Legea generala a gazelor – Mendeleev- Clapeyron

CAP. 1 NOTIUNI FUNDAMENTALE DE CHIMIE

-Necesitatea studiului chimiei de catre viitorii ing. textilisti nechimisti

- cunoasterea materiilor prime textile –fibre din punct de vedere a corelatiei structura- proprietati- prelucrare mecanica si chimica - utilizari
- cunoasterea si intelegerea transformarilor chimice pe care le sufera fibrele de la materia prima (produsul crud) la articolul finit livrat beneficiarilor, in special a tratamentelor de finisare chimica textila (spalare, albire, vopsire, imprimare, apretura finala, etc)

Teoria atomo-moleculara

Chimia este stiinta naturii care studiaza structura si proprietatile materiei (sub forma de substanta), schimbarile de compozitie ale acesteia, transformarile calitative si cantitative pe care aceasta le sufera permanent.

Materia –parte componenta a universului care se prezinta sub 2 forme :

- substanta care se deplaseaza cu $v \lll c$ (viteza luminii)
- energie radianata care se deplaseaza cu $v \ggg c$ (viteza luminii).

Materia are structura discontinua si este formata din particule f. mici atomi, molecule, ioni iar energia are structura continua, ondulatorie.

Teoria atomo-moleculara cuprinde ansamblul de cunostinte despre structura materiei, marimile fundamentale (masa atomica, atom-gram, masa moleculara, molecula-gram, mol, etc.) si legile combinarii chimice. Prin teoria atomo-moleculara se intelege nu numai faptul ca substantele sunt compuse din atomi si molecule ci si modul de explicare si interpretare a proprietatilor si comportarilor substantelor cu ajutorul notiunilor de atom si molecula si de structura atomo-moleculara.

Principiile de baza ale teoriei atomo-moleculare sunt urmatoarele:

-orice *substanta* este alcatuita din *molecule* (molecula este cea mai mica parte dintr-o substanta care mai pastreaza compozitia chimica si structura substantei, respectiv proprietatile substantei din care provine); moleculele sunt indivizibile din punct de vedere mecanic, dar sunt divizibile chimic.

-*molecula* este alcatuita din *atomi* (atomul este cea mai mica parte dintr-un element chimic care pastreaza proprietatile fizico-chimice ale acestuia si nu poate fi descompus in particule mai mici prin mijloace chimice obisnuite); compozitia moleculelor poate varia numai discontinuu, prin pierderea sau acceptarea unui numar intreg de atomi; atomii sunt, atat mecanic cit si chimic, indivizibili, ei intra si ies din reactii intregi (numai in reactii chimice); atomii au proprietati diferite de proprietatile moleculelor constituite din atomi de acelasi fel: de exemplu, molecula azotului, N_2 , are proprietati diferite de ale atomilor de azot, N (molecula N_2 este inerta d.p.d.v. chimic; cu oxigenul se combina la temperaturi foarte ridicate, cca $3000^\circ C$; atomii de azot sunt foarte reactivi, combinandu-se usor cu majoritatea elementelor).

-atomii, moleculele si particulele subatomice sunt intr-o permanenta miscare.

In concluzie ierarhizarea materiei cf. teoriei atomo-moleculare este : substanta – molecule- atomi- particule subatomice fundamentale (electroni, protoni, neutroni) si particule subatomice derivate (quarcuri, leptoni, bosoni,etc.).

Substante simple, substante compuse

Substante clasificare

A -substante pure : I- simple (metale, nemetale, semimetale) **si**

II-compuse (vezi schema de mai jos) trec prin metode chimice in elemente chimice

B -amestecuri : -omogene (aerul, saramura, solutia de zahar) **si**

-eterogene (ceata, ulei cu apa, benzina cu apa, etc.) –trec prin metode fizice in substantele componente

Substantele compuse

a) anorganice

1.- hidruri – ionice (MeH_m , NaH , LiH , CaH_2)

- covalente (Nem H_n , HCl , NH_3 , H_2S , CH_4)

- interstitiale – solutii solide de hidrogen in metale tranzitionale

2. -oxizi - bazici (Me_2O_m , CaO , K_2O , Fe_2O_3)

- acizi (Nem_2O_n , SO_2 , N_2O_3 , CO_2 , Cl_2O_7)

3. -baze ($\text{M}(\text{OH})_m$, NaOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$,)

4.-acizi H_nA – hidracizi : HCl , H_2S , HI

-oxiacizi : HNO_3 , H_2CO_3 , H_3PO_4 , H_2S

5.-saruri -acide $\text{Me}_x(\text{HA})_m$, KHS , NaHSO_4 , $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$

-neutre Me_xA_m , Na_2CO_3 , K_2SO_4 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$

b)-organice

zaharuri : glucoza, fructoza, zaharul,

hidrocarburi : metan, etan, butan, benzen, etena,

proteine : lana, matasea naturala, collagenul,

grasimi etc).

Legenda :

Me-metal cu valenta m; **Nem**-nemetall cu valenta n, **A**-radical acid cu valenta x

Notiuni de baza din chimie

Atomul este cea mai mica parte dintr-o substanta simpla (element) si care mai pastreaza individualitatea si proprietatile acesteia. Desi semnificatia initiala de indivizibil este depasita acum, denumirea a ramas. Atomul s-a dovedit a fi divizibil si alcatuit din *particule subatomice fundamentale* electroni, protoni si neutroni iar la rindul lor acestia pot alcatui alte *particule subatomice derivate* (quarcuri, leptoni, bosoni- vezi structura atomului).

Moleculele *substantelor simple* sunt formate dintr-o singura specie de atomi (un element). De exemplu, substanta a carei molecule sunt formate din doi atomi de azot, N_2 , este azotul si este o substanta simpla sau un element. Substantele simple, O_2 si O_3 , sunt formate din aceeasi specie de atomi de oxigen, dar care se deosebesc prin numarul si asezarea atomilor in molecula, constituind forme alotropice.

Elementul chimic (suma de atomi) este format dintr-o specie de atomi care se caracterizeaza printr-o totalitate determinata de proprietati; fiecare atom luat individual, izolat, este un element chimic. Elementul chimic este tipul de materie formata din atomi ai caror nucleu au aceeasi sarcina electrica. De exemplu, toti atomii care au sarcina nucleara +1 constituie elementul H, hidrogen. Elementul hidrogen se poate gasi in H_2O , CH_4 , H_2 , etc., avind aceleasi proprietati indiferent de componenta moleculelor in care intra. Substanta simpla este forma de existenta in stare libera a unui element.

Moleculele *substantelor compuse* sunt formate din mai multe specii de atomi intr-un raport numeric bine definit. Substanta compusa rezulta din combinarea substantelor simple, dar nu este alcatuita din substante simple ci din elementele respective. De exemplu, *clorul si sodiul* in stare libera sunt substante *simple*, dar in compozitia clorurii de sodiu ele se gasesc intr-o alta stare, puternic interactionata, altfel decit in substantele simple clor si sodiu.

Atomii cu masa diferita a aceluiasi element se numesc *izotopi* (izotop = acelasi loc in sistemul periodic). Un element chimic poate fi format din unul sau mai multi izotopi cu numar de masa A diferit.

Simbolul chimic este reprezentarea prescurtata, in scris, a unui atom, iar in calculele stoechiometrice, a unui atom-gram. De exemplu, C reprezinta un atom de carbon dar si un atom-gram, adica 12 g carbon sau un mol atomic.

Formula chimica este reprezentarea prescurtata, in scris, folosind simbolurile a unei molecule dintr-o substanta simpla sau compusa, iar in calculele stoechiometrice al unei molecule-gram, iar daca substanta este gazoasa a unui volum de 22,41 l (volum molar in conditii normale). De ex., H_2 reprezinta o molecula dar si un mol de hidrogen, respectiv 22,41 l de hidrogen sau 2 g de hidrogen.

Formulele chimice se scriu cu ajutorul simbolurilor elementelor si pot fi :

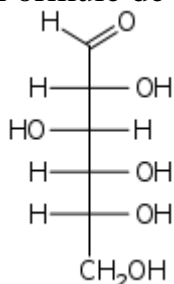
1.-*brute sau empirice* (arata numai natura si raportul numeric al atomilor din molecula) de ex $(CH)_n$ poate fi formula bruta pentru acetilena $n=2$, pentru benzen $n=6$, acid ditionos HSO_2 ;

2.-*molecularare* (se arata numarul real al atomilor din molecula, in care caz masa moleculara corespunde cu cea reala de ex. C_2H_2 si C_6H_6 , acid ditionos $H_2S_2O_4$);

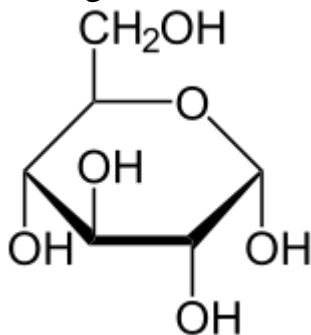
3.-*structurale* (se reprezinta si modul de legare si asezare spatiala a atomilor in molecula) si care pot fi la rândul lor:

3.1-*formule plane obişnuite sau rationale* care nu redau aranjarea atomilor in spaţiu ci numai grupele functionale si radicalii $HOOH$, CH_3-CH_3 , CH_3-COOH

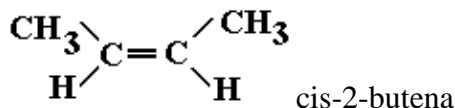
3.2-*formule de proiectie (structurale plane)* care redau imaginea spaţială sau schema moleculei cu rabaterea tuturor substituentilor intr-un plan, de ex. Formule de proiectie Fischer pentru zaharuri- de ex. Glucoza $C_6H_{12}O_6$

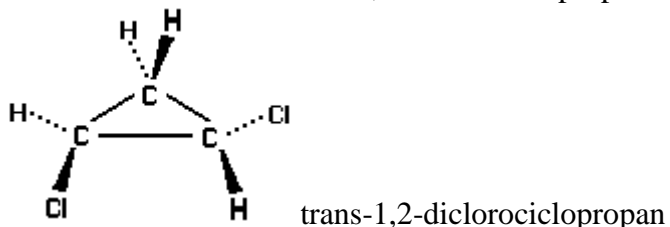
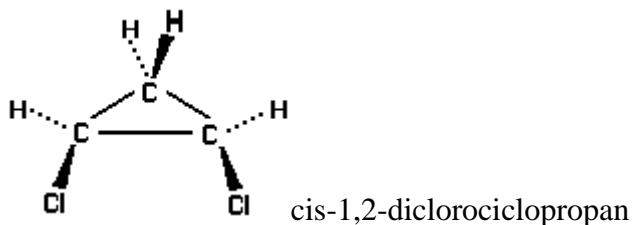
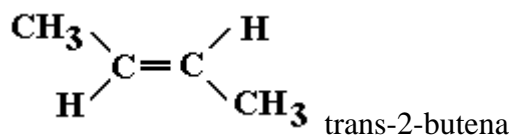


3.3-*formule de perspectiva* redau dispunerea spatiala a substituentilor in raport cu planul hirtiei prin linii ingrosate, normale sau punctate

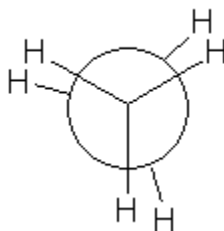
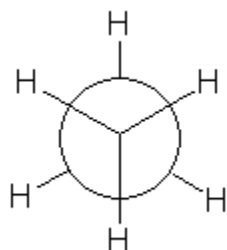


3.4-*formule de configuraţie (genereaza stereoizomeri de configuratie- cu aranjarea diferita spatiala fata de planul legaturii pi sau a planului unui ciclu)* reproduc fidel modelul tetraedric al atomului de carbon asimetric sau redau dispoziţia substituenţilor legaţi de un atom de carbon, fata de planul legaturii pi, sau a planului unui ciclu prezent in molecula, de ex. configurația cis –trans a pentenei -2, a butenei-2 sau cis si trans cicloalcani (de ex.cis-ciclopropan si trans-ciclopropan).



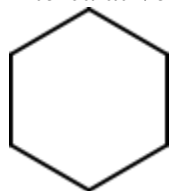


3.5-formule de conformație (generează stereoizomeri de conformație – apar prin rotirea liberă-aranjarea spațială- a substituenților în jurul legăturilor C-C, izomeri eclipsați/intercalați sau baie/scaun) care indică aranjamentul geometric rezultat prin rotirea atomilor în jurul legăturilor simple (conformația moleculei) de ex., conformația eclipsată sau intercalată a etanului, conformațiile baie - scaun pentru celuloză, ciclodextrine, ciclohexan

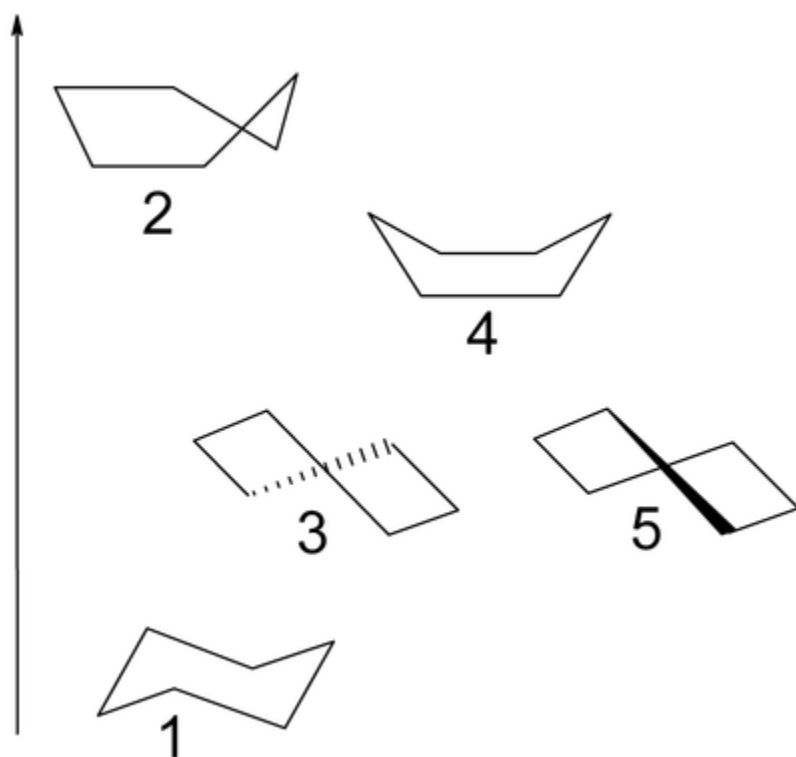


Proiecții Newman pentru izomerii

intercalați /eclipsați ai etanului

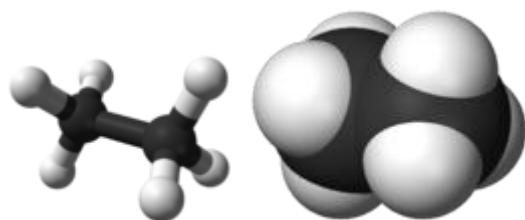


C₆H₁₂



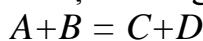
Conformatii ciclohexan: 1-scaun, 2-plic, 3, 5-rasucita, 4-baie

3.6.-*modele structurale* tip bile- tije sau compacte fara tije, de diferite tipuri care redau toate detaliile spațiale și geometrice ale moleculei.



Etan

Ecuatia chimică este scrierea prescurtată a unei reacții chimice cu ajutorul formulelor chimice, ținând seama de legile fundamentale ale chimiei. Ecuatia chimică reprezintă reacția chimică atât calitativ, indicând natura substanțelor care intră în reacție (reactanți) și a celor care rezultă din reacție (produse de reacție) cât și cantitativ indicând proporțiile de masă, iar când substanțele care participă la reacție sunt gazoase rapoartele sunt volumetrice.



unde *A, B reactanti iar C, D produsi de reactie.*

Masa atomică a unui element este numărul care arată de câte ori atomul elementului respectiv este mai greu decât 1/12 –a parte din masa izotopului ^{12}C (unitate de masă atomică – a.m.u.- **atomic mass unity**- egală cu $1,66 \cdot 10^{-24}$ g), adică este raportul dintre masa atomului respectiv și a.m.u. Ex. Vezi tabel Mendeleev H- 1; O-16; N – 14; Na- 23; Ca- 40.

Atom-gram (mol atomic) reprezintă cantitatea dintr-un element exprimată în grame, numeric egală cu masa atomică a acelui element. Deci atom gram de hidrogen = 1g ; atomul gram de oxigen 16 g; etc.

Masa moleculară a unei substanțe este numărul care arată de câte ori o moleculă din acea substanță este mai grea decât a.m.u. și este egală cu suma maselor atomilor componenți. M apa = 18 (2x1 +16); M oxigen = 32 (2x16).

Molecula-gram (mol) reprezintă cantitatea dintr-o substanță simplă sau compusă, exprimată în grame, numeric egală cu masa ei moleculară sau este masa exprimată în grame a N particule reprezentate printr-o formulă chimică (N= numărul lui Avogadro $6,023 \cdot 10^{23}$). De ex. molul apei este 18,0153 g iar atom-gramul (molul atomic) pentru iod este 126,9044g.

Termenul de mol se aplică la substanțe care formează molecule, la atomi liberi, la compuși ionici și chiar la particule elementare (de ex. 1 mol de protoni = N protoni).

Masa atomică și cea moleculară sunt mărimi adimensionale.

Valența stoechiometrică a elementelor sau capacitatea de combinare este numărul care arată cu câți atomi de hidrogen (sau alt element monovalent) se combină sau înlocuiește un atom al elementului respectiv. De ex. Cl se combină cu 1 atom de H (HCl), O se combină cu 2 atomi de H (H₂O) iar N se combină cu 3 atomi de H (NH₃). Deci clorul este monovalent, oxigenul bivalent iar azotul trivalent.

Cu timpul, noțiunea de valență s-a extins, folosindu-se în funcție de natura legăturii chimice:

-*electrovalența*, care este numărul electronilor cedați sau acceptați, adică sarcina ionului; $\text{Na}^0 - 1e^- = \text{Na}^+$; $\text{Cl}^0 + 1e^- = \text{Cl}^-$

-*covalența*, care indică numărul legăturilor, adică al perechilor de electroni de legătură în jurul atomului. $\text{H}\cdot + \cdot\text{H} = \text{H}:\text{H}$ - o covalenta; $:\ddot{\text{O}}: + :\ddot{\text{O}}: = :\ddot{\text{O}}::\ddot{\text{O}}:$ - 2 covalente.

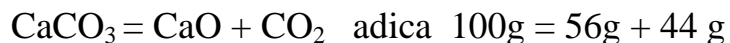
Este de preferat înlocuirea noțiunii de valență prin *cifră, număr, treaptă cu stare de oxidare* care reprezintă numărul real (în cazul combinațiilor ionice) sau fictiv de sarcini pozitive sau negative pe care l-ar avea elementul dat, dacă prin ruperea legăturilor covalente s-ar transforma în ioni.

Starea de oxidare – nr. de electroni pe care i-ar putea primi, ceda sau pune în comun un atom pentru a se lega de alți atomi identici sau diferiți.

LEGILE FUNDAMENTALE ALE CHIMIEI

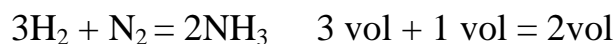
1. Legi ponderale

Legea conservării masei (Lomonosov, Lavoisier): masa totală a substanțelor rezultate dintr-o reacție chimică este egală cu masa totală a substanțelor care au reacționat sau în orice proces chimic, masa substanțelor care se combina rămâne constantă.



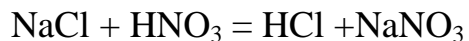
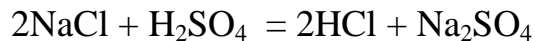
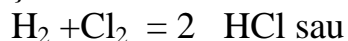
Masa reactanți = Masa produși de reacție

Această lege se verifică numai în unități de masă, verificarea în volume nu este posibilă, deoarece de cele mai multe ori reacțiile între gaze au loc cu modificarea de volum.



Legea conservării energiei: energia nu se poate crea sau distruge, ci doar se poate transforma dintr-o formă de energie în altă formă de energie (chimică, calorică, mecanică).

Legea proporțiilor definite (legea proporțiilor constante sau a constantei compoziției - Proust): substanțele reacționează între ele în proporții de masă definite și constante.



indiferent de calea de obținere raportul masic (în greutate) de combinare este același $\text{H}:\text{Cl}$ adică 1:35,5

Legea proporțiilor multiple (Dalton): dacă două substanțe simple se pot combina între ele pentru a forma mai mulți compuși chimici, diferitele mase ale

unui component care reacționează cu aceeași masă a celuilalt component se găsesc între ele în raporturi simple și mici.

N_2O 28/16 14/8 adica 1/1 NO_2 14/32 14/32(4x8) adica 1/4
 NO 14/16 14/16(2x8) adica 1/2 N_2O_5 28/80 14/40(4x8) adica 1/5
 N_2O_3 28/48 14/24 (3x8) dica 1/3

La fel pentru CO si CO_2 SO, SO_2 , SO_3

Legea proporțiilor echivalente: reacțiile chimice decurg de la echivalent la echivalent sau substanțele reacționează între ele în cantități de masă proporționale cu echivalenții chimici ai elementelor sau compuşilor respectivi.

Comparind NaCl cu CuCl se vede ca 23g de Na sunt echivalente cu 63,5 g Cu deci raportul este 23 :63,5.

Comparind NaCl cu CuCl_2 se vede ca 23g de Na sunt echivalente cu 31,8 g Cu deci raportul este 23 :31,8. Raportul echivalentilor va fi ca numere intregi si mici 23 /63,5: 23/31,8= **1:2**

Legea ce sta la baza reactiilor chimice este faptul ca acestea decurg de la echivalent la echivalent sau un echivalent dintr-o substanta inlocuieste un echivalent al altei substante.

De ex. in reactia $\text{Fe} + \text{CuSO}_4 = \text{FeSO}_4 + \text{Cu}$ 28 g Fe vor inlocui 31,8 g Cu si aceste valori sunt echivalentii chimici pentru Fe si Cu.

Consecinta legilor proportiilor echivalente este **notiunea de echivalent chimic**.

Echivalentul chimic este cantitatea dintr-un element sau dintr-o combinație chimică care poate inlocui sau se poate combina cu 1,008 g hidrogen sau cu 8 g oxigen. Dacă această cantitate este exprimată în grame se numește echivalent-gram sau val. Deci H_2 are echivalentul gram 1g, iar O_2 are valul 8g.

Calculul echivalentului gram.

-pentru elemente $E_g = \text{masa atomica/valenta}$

$\text{P}_4 + 6\text{Cl}_2 = 4\text{PCl}_3$ $E_g = \text{masa atomica P}/3 = 31/3 = 10,326$ g fosfor

$\text{P}_4 + 10\text{Cl}_2 = 4\text{PCl}_5$ $E_g = \text{masa atomica P}/5 = 31/5 = 6,196$ g fosfor

-pentru acizi in reactii de neutralizare cu schimb de protoni, un echivalent gram este cantitatea de substanta care reactioneaza cu un echivalent gram de protoni (ion-gram de hidrogen),

$E_g = \text{masa moleculara/ nr de atomi de hidrogen care reactioneaza sau sunt inlocuiti}$

$E_g = \text{masa mol. HCl}/1 = 36,5\text{g}$ $E_g = \text{masa molec. H}_2\text{SO}_4/ 2 = 98/2 = 49\text{g}$

-pentru baze in reactii de neutralizare

$E_g = \text{masa moleculara / nr. grupe OH}$

$E_g = \text{masa mol. Al(OH)}_3 / 3 = 78/3 = 26$ g

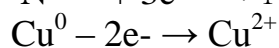
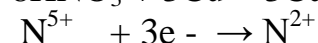
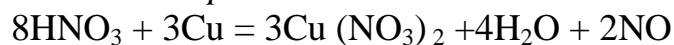
- pentru saruri *$E_g = \text{masa molec / nr. at. Metal} \times \text{valenta metalului}$*

$E_g = \text{masa moleculara BaCl}_2 / 1 \times 2 = 208/2 = 104\text{g}$

Eg = masa moleculara $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ / $2 \times 3 = 342/6 = 57\text{g}$

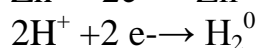
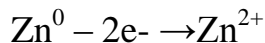
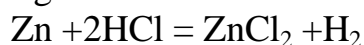
-in reactii redox (oxidare si reducere) prin echivalent gram se intelege cantitatea de substanta care reactioneaza cu un electron-gram.

Eg = masa moleculara / nr. Electroni cedati sau acceptati de o molecula din substanta respectiva



Eg = masa mol. HNO_3 / 3 = $63/3 = 21\text{ g}$

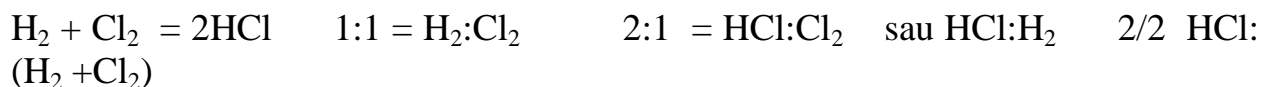
Eg = masa mol $\text{Cu}/2 = 64/2 = 32\text{ g}$



E_{zn} = masa mol. $\text{Zn}/2 = 65/2 = 32,5\text{g}$; E_{H} = masa mol. $\text{H}/1 = 1\text{g}$

2. Legi volumetrice

Legea volumelor constante (Gay-Lussac): volumele a două gaze care se pot combina pentru a forma un compus definit, măsurate la aceeași temperatură și la aceeași presiune, se găsesc între ele într-un raport simplu; volumul compusului rezultat în stare gazoasă este în *raport simplu* cu fiecare din volumele gazelor reactante.



Legea lui Avogadro-Ampere: volume egale de gaze, la aceeași temperatură și la aceeași presiune, conțin același număr de molecule, $N = 6,023 \cdot 10^{23}$ molecule. Acest număr de molecule N este de asemenea conținut și într-un atom – gram sau ion-gram, deci 1 atom gram are N atomi iar un ion-gram are N ioni.

Volumul molar este volumul ocupat de 1 mol în condiții de temperatură și presiune date. Volumul molar al oricărui gaz, la temperatura de 0°C și presiunea de 760 torri, este de 22,414 l și conține de asemenea N molecule conform legii lui Avogadro.

Legile gazelor ideale (din fizica)

Legea Gay-Lussac – încălzire (dilatare) izobara – $p=ct$ sau $v/T = ct$

Legea Charles – încălzire (dilatare) izocora $v=ct$ sau $p/T = ct$

Legea Boyle Mariotte - compresibilitate izoterma $p v = ct$

Legea lui Dalton – amestec gazeos $P V = \sum p_i v_i$

Legea generală a gazelor Mendeleev- Clapeyron

$$p v = RT \text{ sau } p v = n R T = m R T / M$$

P, V, T, p, v parametrii de stare, n -nr moli, m - masa substantei, M - masa molară

CAP. 2. STRUCTURA ATOMULUI

2.1 Introducere

TOATA MATERIA ISI ARE ORIGINEA SI EXISTA DOAR IN VIRTUTEA UNEI FORTE CARE FACE SA VIBREZE PARTICULELE UNUI ATOM SI CARE MENTINE INTEGRITATEA ACESTUI MINUSCUL SISTEM SOLAR AL ATOMULUI....

SUNTEM OBLIGATI SA PRESUPUNEM CA IN SPATELE ACESTEI FORTE EXISTA O MINTE CONSTIENTA SI INTELIGENTA. ACEASTA MINTE INTELIGENTA ESTE MATRICEA INTREGII MATERII. (Max Planck)

La sfirsitul sec. XIX si inceputul sec. XX au aparut dovezi experimentale care combateau *indivizibilitatea atomului* (propusa in antichitate de filozofii greci, Democrit) si demonstau complexitatea structurii sale (electroliza, studiul descarcarii electrice in gaze rarefiate, studiul spectrelor luminoase, descoperirea radioactivitatii naturale, descoperirea razelor X, efectul fotoelectric, etc.).

Un progres deosebit il reprezinta aparitia fizicii cuantice care studiaza unitatile minuscule de radiatie electromagnetica (cuantele sau unde de lumina) ca **forte non-fizice** ale caror deplasare creaza **lumea noastra fizica**.

Se admite la ora actuala ca exista mai multe particule subatomice elementare decat cele fundamentale (electronii, protonii si neutronii). Aceste particule subatomice nefundamentale pot fi grupate in 3 categorii:

-*quarcuri* care formeaza structura interna- zona nucleara- a nucleonilor (protoni si neutroni) si intre care se manifesta forte nucleare puternice care asigura stabilitatea extrem de mare a nucleului dovedita prin faptul ca nu se modifica in reactiile chimice obisnuite ci numai in cele nucleare (fusiune si fisiune);

-*leptonii*, particule situate in zone extranucleare (ca de ex. electronii); intre electroni si nucleu se manifesta forte electromagnetice care formeaza atomul iar atomii sunt legati de energia electromagnetica ramasa si formeaza moleculele.

-*bosonii*, particule ce transmit fortele fizice fundamentale- legatura nucleului cu exteriorul-, ca de ex. *fotonii* care transmit forta electromagnetica sau *gluoni* care transmit forta nucleara.

Aceste particule elementare sunt considerate ipostaze diferite ale formelor de manifestare ale materiei adica ale substantei si energiei radiante.

2.2. Nucleul atomic. Izotopi

2.2.1. Structura nucleului

In mod simplificat si clasic se considera ca atomul este alcatuit dintr-un nucleu central, format din nucleoni (neutroni si protoni incarcati +) si un invelis electronic tridimensional format din electroni, incarcati negativ. Numarul

electronilor, sarcini electrice negative, din jurul nucleului este egal cu numarul sarcinilor pozitive (protonii) ale nucleului, incat atomul este electroneutru.

Numarul de sarcini pozitive din nucleu poarta numele de *numar atomic* si se noteaza cu Z . Numarul total al nucleonilor (protoni si neutroni) dintr-un nucleu se numeste *numar de masa* si se noteaza cu A .

$A = Z + N$ in care N este numarul de neutroni.

Exceptind atomul de hidrogen care are un singur proton ceilalti atomi au mai multi protoni si neutroni uniti prin forte speciale de atractie numite **nucleare**.

Formarea nucleelor din protoni si neutroni este un proces denumit *fuziune*, care degaja o cantitate considerabila de energie si este insotit de o variatie de masa numit *defect de masa* care reprezinta diferenta intre masa teoretica a nucleului (obtinuta ca suma maselor nucleonilor) si masa reala a nucleului. Defectul de masa caracterizeaza energia totala degajata la formarea nucleului din nucleoni (*fuziune*) si respectiv energia absorbita la desfacerea nucleului in nucleoni, proces de *fisiune*.

2.2.2. *Modele de nucleee atomice*

Nucleeele atomice sunt particule materiale, pozitive, de mare complexitate. Aceasta complexitate este cu atat mai inalta cu cit numarul de nucleoni participanti la formarea nucleului este mai mare. E logic sa existe mai multe ipoteze privind structura lor:

1. **Modelul picaturii:** N.Bohr, G.Gamov, I.I. Frenkel au emis parerea ca poate exista o analogie intre nucleul atomic si o picatura de lichid. Existenta fortelor nucleare care se manifesta pe distante foarte mici (circa $2 \cdot 10^{-13}$ cm) determina constanta densitatii nucleelor. Densitatea unui nucleu atomic este data de media densitatii particulelor componente, iar volumul nucleului se mareste proportional cu cresterea numarului atomic A . Si in cazul unei picaturi de lichid volumul ei creste proportional cu numarul de molecule componente, iar densitatea picaturii nu variaza prin adaugarea de noi molecule identice. Moleculele in picatura de lichid sunt asociate prin forte ce se manifesta de asemenea pe distante scurte (interactiuni de hidrogen sau forte van der Waals). Evaporarea moleculelor din picatura de lichid poate fi considerata analog evaporarii nucleonilor in cazul excitarii exterioare corespunzatoare. Daca se introduce un nucleon in nucleu se elibereaza energie, asa precum se pune in libertate caldura cind o molecula este condensata in picatura. Aceasta analogie nucleu-picatura de lichid nu este perfecta, dar favorizeaza interpretarea fisiunii nucleare –desfacerea nucleelor in nucleoni.

2. **Modelul in straturi (modelul in paturi)** a fost propus de T.Bartlett, Ivanenko, s.a. Cercetari privind stabilitatea nucleelor au dus la concluzia ca si in cazul acestora trebuie sa existe structuri interne care determina o anumita stabilitate. In sprijinul structurii in straturi sunt “numerele magice” ale nucleelor.

Structuri stabile apar atunci cind numarul de protoni Z si de neutroni N este 2, 8, 20, 28, 50, 82, 126, valori numite numere magice, care sunt pare si identice pentru protoni ca si pentru neutroni, exemple **He** ($Z=2$, $A=4$ adica 2 electroni, 2 protoni, 2 neutroni), **O** ($Z=8$, $A=16$ adica 8 electroni, 8 protoni, 8 neutroni), **Ca** ($Z=20$, $A=40$, adica 20 electroni, 20 protoni, 20 neutroni), **Si** ($Z=14$, $A=28$, adica 14 electroni, 14 protoni, 14 neutroni), etc.

Sunt propuse si alte modele de nuclee: generalizat, nucleu compus, modelul alfa – particula, etc care nu prezinta avantaje in explicarea proceselor nucleare.

Nucleele pot fi de mai multe categorii in functie de nr. si natura particulelor componente:

-pp – nr. par de protoni si par de neutroni (cele mai stabile si mai abundente nuclee din natura: O $Z=8$ -8- $A=16$, Mg $Z=12$ -12- $A=24$, Si $Z=14$ -14- $A=28$, Ca $Z=20$ -20- $A=40$, etc);

-pi – nr. par de protoni si impar de neutroni; Be $Z=4$ -5- $A=9$

-ip– nr. impar de protoni si par de neutroni; Na $Z=11$ -12- $A=23$

-ii - nr. impar de protoni si impar de neutroni ; N $Z=7$ -7- $A=14$

Izotopi

Izotopii sunt specii de atomi ai aceluiasi element (cu acelasi Z - nr de ordine) dar cu A diferit datorita numarului diferit de neutroni. Invelisul electronic este identic astfel incit si proprietatile lor chimice sunt extrem de asemanatoare sau chiar aceleasi. Deoarece elementele chimice sunt amestecuri de izotopi, masele lor atomice sunt numere fractionare. Uneori izotopii au nume diferite ca de ex. la hidrogen unde cei 3 izotopi se denumesc hidrogen sau protiu ($Z=1$, $A=1$), deuteriu ($Z=1$, $A=2$) si tritiu ($Z=1$, $A=3$).

Izotopii stabili si radioactivi se folosesc in cercetarea stiintifica sub forma de “atomi marcati” sau trasori si au utilizari in chimie, biologie, medicina, metalurgie, agricultura si alte domenii.

2.3. Modele atomice si numere cuantice

1. Modelul static al lui Thomson

Thomson concepea ca atomul este alcatuit dintr-o sfera - minge incarcata uniform cu electricitate pozitiva, in interiorul careia s-ar gasi un numar de electroni care sa-I determine electroneutralitatea. Acest model a fost repede abandonat.

2. Modelul planetar al lui Rutherford

Atomul este alcatuit dintr-un nucleu central de dimensiuni foarte mici si cu densitate imensa, in care este concentrata toata sarcina pozitiva si aproape toata masa atomului. In exteriorul nucleului se rotesc electronii pe orbite circulare, in spatiul corespunzator volumului atomic. Sarcina electrica a nucleului este egala cu suma sarcinilor electronilor, incit atomul este neutru d.p.d.v. electric.

3. Modelul Bohr-Sommerfeld

Plecind de la teoria cuantelor si efectul fotoelectric, N.Bohr a conceput un nou model al atomului de hidrogen, avind la baza 3 postulate:

1. Electronul se rotește in jurul nucleului numai pe anumite orbite circulare, stabile, numite stationare sau permise, care corespund unor anumite nivele de energie determinate cuantic. Razele acestor orbite se gasesc intre ele in acelasi raport ca si patratele unor numere intregi. Fiecarei orbite ii corespunde o anumita energie care este cu atat mai mare cu cit orbita este mai departata de nucleu. Starea fundamentala a nucleului corespunde starii celei mai stabile.

2. In miscarea lor pe orbite stationare electronii nu emit de la sine energie radianta.

3. Daca un electron absoarbe energie din exterior, sare pe o orbita mai indepartata de nucleu decit orbita lui, trecind din stare fundamentala in stare excitata. Trecerea electronului pe o orbita inferioara este insotita de eliberarea unei cantitati de energie. Energia absorbita sau emisa este egala cu diferenta energiilor celor doua nivele intre care s-a facut saltul.

Numere cuantice

Miscarea electronilor in complexul atomic poate fi caracterizata prin numere cuantice si anume: **numar cuantic principal (n), secundar(l), magnetic(m), de spin(s), intern (j).**

Fizicianul A.J.Sommerfeld a conceput ca electronul se misca in jurul nucleului nu numai pe orbite circulare ci si pe orbite eliptice, nucleul ocupind unul din focarele elipsei. Conform teoriei sale, energia electronului este determinata de n (numarul cuantic principal), pentru care pot exista n orbite de acelasi nivel energetic, dar de forme diferite: o orbita circulara si $n-1$ orbite eliptice. Cu cit este mai mare valoarea lui n cu atat este mai mare nivelul de energie.

Numarul cuantic principal, n , determina semiaxa mare a elipsei si are valori mici, pozitive si intregi corespunzatoare straturilor electronice, notate cu K($n=1$), L($n=2$), M($n=3$), N($n=4$), O($n=5$), P($n=6$), Q($n=7$); K($n=1$) fiind stratul cel mai sarac energetic si cel mai apropiat de nucleu. Atomii cei mai complecsi descoperiti pina in prezent au maximum aceste 7 straturi electronice. Numarul maxim de electroni de pe un strat este $N=2n^2$ unde n este numarul cuantic principal al stratului. Elementele chimice cele mai grele pot avea maximum 32 de electroni in stratul al patrulea N iar pina in prezent nu se cunosc elemente care sa aiba mai mult de 32 de electroni pe un strat.

In cadrul aceluiasi strat, **numarul cuantic secundar ($l = 0; 1; \dots n-1$),** care caracterizeaza semiaxa mica a elipsei va corespunde substraturilor sau subnivelurilor electronice, notate cu s ($l=0$) (1 orbital cu maximum 2 electroni), p ($l=1$) (3 orbitali p_x, p_y, p_z cu maximum 6 electroni), d ($l=2$) (5 orbitali cu maximum 10 electroni), f ($l=3$) (7 orbitali cu maximum 14 electroni), in ordinea cresterii energiei electronilor.

Numarul cuantic magnetic, m, determina inclinarea orbitei fata de un cimp magnetic exterior si poate avea valori intregi, negative si pozitive, de la +1 la -1.

Numarul cuantic de spin, s, caracterizeaza starea de rotatie a electronului in jurul axei sale si pentru o valoare a lui m, s poate lua numai 2 valori +1/2 si -1/2.

Numarul cuantic intern (total), j, apare ca rezultat al interactiunii electronilor (cuplaj Russell- Saunders) prin compunerea vectoriala a numerelor cuantice totale de spin (S- compunerea vectoriala a momentelor spinilor electronici) si a celor orbitale (L-compunerea vectoriala a momentelor cinetice orbitale ale electronilor).

4. Modelul mecanic-ondulatoriu al atomului

Modelele anterior prezentate nu pot explica spectrele atomilor multielectronici si ale atomilor mai grei. Conceptia actuala asupra structurii atomilor nu se limiteaza la miscarea electronilor pe o singura orbita ci se concepe ca o regiune tridimensionala din atom (de forma sferica, multilobata simetrica sau asimetrica, etc.) in care exista probabilitatea de 95% de a gasi electroni intr-un element de volum dat si la o anumita distanta de nucleu, denumita *orbital atomic*. Pentru miscarea ondulatorie a electronilor, fizicianul E. Schroedinger a stabilit o ecuatie ce face legatura intre energia electronului si miscarea sa, numita *ecuatie de unda*, prin rezolvarea careia se obtin *functiile de unda orbitale sau orbitali*- spatii geometrice din jurul nucleului in care se poate gasi cel mai probabil electronul miscandu-se cu o viteza foarte mare.

De asemenea, se admite ca electronul ca orice particula elementara, in miscarea sa perpetua in atom, poate avea concomitent proprietati corpusculare si ondulatorii (caracter dual). Teoria dualista asupra luminii a fost extinsa de fizicianul Louis de Broglie la particulele elementare, inclusiv la electroni. Relatia de Broglie

$$\lambda = h/mv$$

ilustreaza echivalenta care exista intre lungimea de unda (λ) ce caracterizeaza miscarea ondulatorie si proprietatile unui corpuscul (masa-m si viteza-v).

2.4. Clasificarea elementelor chimice

Necesitatea clasificarii elementelor chimice a aparut paralel cu descoperirea in natura a unui numar mai mare de specii atomice.

In 1829 s-au constituit asa numitele **triade**, formate din elemente cu proprietati fizico-chimice asemanatoare, determinate de anumite schimbari care apar in valoarea maselor atomice (Li, Na, K ; Ca, Sr, Ba; Cl, Br, I).

În 1862 s-a realizat **asezarea în spirală sau elicoidală** a elementelor cunoscute în ordinea crescătoare a masei atomice A , proprietățile se repetau.

În 1863 s-au aranjat elementele după masele lor atomice, rezultând siruri orizontale de câte 7 elemente; deoarece proprietățile elementelor sunt asemănătoare la fiecare al 8-lea reprezentant această regularitate s-a denumit **legea octavelor**.

2.4.1. Clasificarea periodică a elementelor a lui Mendeleev

Aranjând elementele în ordinea crescătoare a masei atomice A , Mendeleev a observat că la anumite intervale apar elemente cu proprietăți asemănătoare. Așezând aceste elemente unele sub altele obține sistemul periodic, format din siruri orizontale numite **perioade** și siruri verticale numite **grupe**. Astfel Mendeleev descoperă legea periodicității conform căreia: *“proprietățile elementelor sunt funcție periodică de masa lor atomică”*. Astăzi se consideră că proprietățile elementelor variază funcție de numărul lor atomic, Z . Așezarea elementelor în sistemul periodic se bazează pe următoarele principii, elaborate de Mendeleev și confirmate de practică:

1. elementele așezate după creșterea masei atomice A , prezintă o periodicitate a proprietăților lor;
2. mărimea masei atomice definește caracterul elementului;
3. se poate determina masa atomică a unui element dacă se cunosc omologii săi.

În forma actuală tabelul periodic conține 8 grupe principale (notate cu I...VIIIA) și 8 grupe secundare (notate cu I...VIIIB) alături de 7 perioade (notate cu 1...7):

- perioada 1-a formată din 2 elemente H, He
- perioadele 2 și 3 sunt scurte și conțin câte 8 elemente fiecare (de la Li la Ne și de la Na la Ar)
- perioadele 4 și 5 conțin câte 18 elemente (de la K la Kr și de la Rb la Xe)
- perioada 6-a conține 32 elemente (de la Cs la Rn)
- perioada 7-a a crescut în ultima vreme de la 3 la 26 elemente, prin descoperirea elementelor de la $Z=104$ la $Z=113$.

Elementele chimice se pot clasifica în **grupuri sau blocuri** după tipul de orbital (s , p , d sau f) în care intră electronul distinctiv (pe care un element îl are în plus față de elementul precedent).

Elementele din grupele principale IA și IIA au electronul distinctiv într-un orbital de tip s al ultimului strat (ns) formînd **grupul (blocul) elementelor de tip s** .

Elementele din grupele principale IIIA- VIIIA au electronul distinctiv într-un orbital p al ultimului strat (np), formînd grupul sau **blocul elementelor de tip p** .

Elementele din grupele secundare IB-VIIIB la care electronul distinctiv se gaseste intr-un orbital d al penultimului strat, (n-1) d, formeaza **grupul elementelor de tip d (elemente tranzitionale d)**.

Un loc aparte revine elementelor la care electronul distinctiv ocupa un orbital de tip f al antepenultimului strat, (n-2) f :

-elemente la care se completeaza orbitalii **4f** alcatuiesc familia **lantanidelor**;

-elementele la care se completeaza orbitalii **5f** alcatuiesc familia **actinidelor**.

Lantanidele si actinidele sunt elemente tranzitionale de tip f . Elementele tranzitionale de tip d si f fac trecerea de la elementele de tip s la cele de tip p.

2.4.2. Structura invelisului electronic al elementelor

Distributia electronilor in straturi, substraturi si orbitali, care formeaza invelisul electronic al unui atom, se numeste **configuratie electronica**. Orbitalii, substraturile si straturile se ocupa cu electroni dupa urmatoarele reguli:

1. principiul minimului de energie:

Ordinea normala ar fi : $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 3d < 4s < 4p < 4d < 4f < 5s < 5p < 5d < 5f < 6s < 6p < 6d < 6f < 7s$

dar in atomii multielectronici, electronii se plaseaza pe substraturi in

ordinea cresterii energiei cu inversari ale orbitalilor, notati cu rosu ($1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f < 5d < 6p < 7s < 5f < 6d < 6f$).

Intrepatrunderea nivelurilor energetice la acesti atomi se explica prin faptul ca electronii din orbitalii mai apropiati de nucleu sunt mai puternic atasati decit cei din orbitalii mai indepartati.

2.principiul excluziunii al lui Pauli: 2 electroni ai aceluasi atom nu pot avea cele 4 numere cuantice identice sau altfel spus un orbital poate fi ocupat cu maximum 2 electroni *dar de spin opus*.

2. regula lui Hund : completarea orbitalilor cu electroni in cadrul aceluasi substrat se face astfel ca numarul electronilor necuplati sa fie maxim, deci intr-un substrat intai se ocupa cu cite un electron cu spin paralel fiecare orbital, dupa care se cupleaza ceilalti electroni cu spini antiparaleli.

Tabelul 1 prezinta configuratiile electronice ale primelor 20 elemente din tabelul periodic al elementelor a lui Mendeleev.

Tabelul 1 Configuratiile electronice ale primelor 20 elemente din tabelul periodic al elementelor

Nr.ato mic,Z	Pe rio ad a	Elementul	Configuratia electronica pe straturi	Configuratia electronica pe substraturi
-----------------	----------------------	-----------	--	--

1.	1	Hidrogen (H)	1	$1s^1$
2.	1	Heliu (He)	2	$1s^2$
3.	2	Litiu (Li)	2.1	$1s^2.2s^1$
4.	2	Beriliu (Be)	2.2	$1s^2.2s^2$
5.	2	Bor (B)	2.3	$1s^2.2s^2.2p^1$
6.	2	Carbon (C)	2.4	$1s^2.2s^2.2p^2$
7.	2	Azot (N)	2.5	$1s^2.2s^2.2p^3$
8.	2	Oxigen (O)	2.6	$1s^2.2s^2.2p^4$
9.	2	Fluor (F)	2.7	$1s^2.2s^2.2p^5$
10.	2	Neon (Ne)	2.8	$1s^2.2s^2.2p^6$
11.	3	Sodiu (Na)	2.8.1	$1s^2.2s^2.2p^6.3s^1$
12.	3	Magneziu (Mg)	2.8.2	$1s^2.2s^2.2p^6.3s^2$
13.	3	Aluminiu (Al)	2.8.3	$1s^2.2s^2.2p^6.3s^2.3p^1$
14.	3	Siliciu (Si)	2.8.4	$1s^2.2s^2.2p^6.3s^2.3p^2$
15.	3	Fosfor (P)	2.8.5	$1s^2.2s^2.2p^6.3s^2.3p^3$
16.	3	Sulf (S)	2.8.6	$1s^2.2s^2.2p^6.3s^2.3p^4$
17.	3	Clor (Cl)	2.8.7	$1s^2.2s^2.2p^6.3s^2.3p^5$
18.	3	Argon (Ar)	2.8.8	$1s^2.2s^2.2p^6.3s^2.3p^6$
19.	4	Potasiu (K)	2.8.8.1	$1s^2.2s^2.2p^6.3s^2.3p^6.4s^1$
20.	4	Calciu (Ca)	2.8.8.2	$1s^2.2s^2.2p^6.3s^2.3p^6.4s^2$

Dupa completarea substratului 4s se completeaza substratul 3d si apoi 4p din stratul M. Toate elementele care-si completeaza cu electroni substraturile 4s, 3d si 4p fac parte din perioada a 4 a si sunt 18. Completarea substraturilor electronice din perioada 5 se face in succesiunea 5s, 4d si 5p, perioada care cuprinde de asemenea 18 elemente. La elementele din perioada 6 se completeaza substratul 6s apoi se plaseaza un singur electron in substratul 5d dupa care se completeaza substratul 4f cu 14 electroni (seria lantanide de la Z=57 pina la Z= 71) si din nou urmeaza completarea substratului 5d pina la 10 electroni. In aceasta perioada sunt 32 de elemente.

Completarea straturilor electronice ale elementelor din perioada a 7a se face analog celor din perioada a 6 a: se completeaza intii substratul 7s, apoi se plaseaza un electron in substratul 6d, urmind completarea cu 14 electroni a substratului 5f (seria actinide de la Z= 89 la Z=103), si apoi se continua din nou cu substratul 6d care ramine incomplet.

Elementele care constituie **o grupa** au structura electronica identica pe ultimul strat si proprietati chimice asemanatoare. Elementele din aceeasi perioada difera cu cite un electron in stratul exterior (electron distinctiv) si deci proprietatile lor chimice vor fi diferite. Numarul de ordine corespunde cu numarul total de

electroni, numarul perioadei este egal cu nr. de straturi ocupate cu electroni, iar numarul grupei coincide cu numarul de electroni de pe ultimul strat.

2.4.3. Proprietatile generale ale elementelor

Se disting 2 categorii de proprietati ale elementelor chimice: **aperiodice si periodice**.

Proprietatile aperiodice variaza continuu, marindu-se treptat de la primul element al tabelului spre ultimul si sunt determinate de nucleele atomice, ex. masa atomica A, numarul atomic Z, adica pozitia elementului in tabelul periodic.

Proprietatile **periodice**

chimice- valenta, numarul de oxidare, electronegativitatea si electropozitivitatea, caracterul acido-bazic al oxizilor si unele

fizice – volum atomic, densitate, raze atomice, ionice, potential de ionizare, spectrele atomilor- sunt determinate de structura electronica si se repeta pentru fiecare perioada a sistemului.

2.4.3.1.Periodicitatea proprietatilor chimice

A.Valenta este un numar intreg care caracterizeaza capacitatea de combinare a unui atom cu alti atomi.

Atomi ajung la configuratia stabila de dublet sau octet caracteristica gazului inert care incheie fiecare perioada, prin transferul electronilor de pe ultimul strat, numiti si electroni de valenta in timpul proceselor chimice

Atomii pot ajunge la configuratii stabile in 2 feluri:

1. prin **cedare de electroni** si transformare in ioni pozitivi ($\text{Na} - e^- \rightarrow \text{Na}^+$, valenta este 1 si starea de oxidare este 1+; $\text{Ca} - 2 e^- \rightarrow \text{Ca}^{2+}$, valenta este 2 si starea de oxidare este 2+) sau prin primire de electroni si transformare in ioni negativi ($\text{Cl} + e^- \rightarrow \text{Cl}^-$, valenta este 1 si starea de oxidare este 1-; $\text{O} + 2 e^- \rightarrow \text{O}^{2-}$, valenta este 2 iar stare de oxidare este 2-)

2. prin **punere in comun de electroni** de catre 2 atomi, covalenta fiind numarul de de electroni pe care un atom ii pune in comun cu alt atom (pentru O_2 covalenta este 2 iar pentru N_2 covalenta este 3).

Definitia mai generala a valentei pentru a include atat electrovalenta (pozitiva si negativa) cit si covalenta se face prin notiunea de **numar sau stare de oxidare** care este o masura a numarului de electroni pe care un atom ii poate ceda, primi sau pune in comun pentru a se lega de alti atomi identici sau diferiti.

Hydrogenul este monovalent, poate avea electrovalenta 1- sau 1+ , covalenta 1 iar N.O. +1 sau -1.

Oxigenul este bivalent iar N.O. este -2.

Valentele celorlalte elemente se pot exprima prin numerele lor de oxidare calculate in raport cu hidrogenul sau cu oxigenul. De ex. S are N.O. -2 in raport cu hidrogenul si N.O. +4 si +6 in raport cu oxigenul. Clorul are N.O. -1 in raport cu hidrogenul si +1, +3, +5, +7 in raport cu oxigenul.

Elementele din grupele principale IA, IIA, III A au electrovalenta pozitiva si N.O. pozitiv, egal cu numarul grupei.

Elementele din grupele principale VA-VIIA au electrovalenta negativa si N.O. negativ egal cu diferenta dintre 8 si nr. grupei.

B. Electropozitivitatea si electronegativitatea

Elementele care isi realizeaza configuratia stabila prin primire de electroni se numesc electronegative iar cele care cedeaza electroni se numesc electropozitive.

Energia eliberata de un atom, aflat in stare gazoasa, la captarea unui electron, se numeste **afinitate pentru electron**. *Cu cit tendinta de a forma ioni negativi este mai mare cu atat energia eliberata este mai mare.* Variatia afinitatii pentru electroni creste in perioada de la stinga la dreapta si in grupa de jos in sus (idem electronegativitate).

Un atom are tendinta de a forma un ion pozitiv daca se caracterizeaza prin energie de ionizare mica si prin afinitate mica pentru electroni. Dimpotriva are tendinta de a forma un ion negativ daca se caracterizeaza prin energie de ionizare mare si afinitate mare pentru electroni. Capacitatea unui atom de a atrage electroni se numeste **electronegativitate**: ea creste in tabelul periodic de la stinga la dreapta in perioada si de jos in sus in grupa, elementele cele mai electronegative fiind situate in grupa a VII-a (F fiind cel mai electronegativ). In sens invers variaza electropozitivitatea.

C. Caracterul acido-bazic al oxizilor

Elementele electronegative (nemetale sau metaloizi) formeaza oxizi cu caracter acid (genereaza cu apa acizi) iar cele electropozitive (metale) formeaza oxizi cu caracter bazic (genereaza cu apa baze). Trecerea de la metale (partea stinga a tabelului) la nemetale (partea dreapta a tabelului) se face lent prin intermediul semimetalelor (B, Si, Ge, As, Sb, etc), scade caracterul metalic si creste cel nemetalic.

2.4.3.2. Periodicitatea proprietatilor fizice

Densitatea (raportul intre masa si volum) reprezinta nr. de atomi /cmc, variaza numarul atomic.

Volumul atomic (raportul între masa atomică și densitate) este volumul ocupat de un atom gram și este funcție periodică de Z . Cele mai mari volume atomice le au metalele alcaline iar cele mai mici elementele tranzitionale și halogenii. În cadrul unei grupe, volumul atomic crește de sus în jos, deoarece se adaugă noi straturi electronice.

Spectrele optice sunt determinate de învelișul electronic al atomilor și sunt spectre de linii. Doarece în grupe învelișul electronic este analog spectrele optice sunt asemănătoare.

Potentialul de ionizare (energia de ionizare) reprezintă tensiunea în V aplicată unui tub de raze catodice încât să se îndepărteze un electron dintr-un atom și este funcție periodică de numărul de ordine Z . Gazele rare au cel mai mare potențial de ionizare, explicat prin configurație electronică stabilă pe ultimul strat și deci capacitate de reacție redusă. Metalele alcaline au cel mai mic potențial de ionizare, explicat prin acțiunea lor reductoare și tendința de a trece în cationi monovalenți. În perioadă energia de ionizare crește de la stînga la dreapta, la fel ca electronegativitatea.

Razele atomice cresc în grupa de sus în jos corespunzător numărului de straturi electronice și scad în perioadă de la stînga la dreapta corespunzător creșterii sarcinii nucleare care atrag electroni și compactizează atomul.

Razele ionice cresc în perioadă de la dreapta la stînga și în grupe de sus în jos. Raza ionului pozitiv este mai mică decît a atomului din care provine. Raza ionului negativ este mai mare decît raza atomului din care provine, pentru că primește electroni.

Punctul de topire (temperatura la care se topește un element) și *cel de fierbere* (temperatura la care fierbe un element) variază periodic cu nr atomic Z după un grafic în zig-zag.

CAP. 3 LEGATURI CHIMICE

3.1. Definiție

Legătura chimică se definește ca o asociere, o interacțiune ce se manifestă între atomi identici sau diferiți, care duce la apariția de molecule sau compuși ionici ca urmare a unei reacții chimice. Proprietățile speciale ca urmare a unei coeziuni deosebite a structurii metalelor se datorează legaturilor chimice de tip metalic.

Din cele 90 de elemente naturale, puține sunt cunoscute în natură, în condiții obișnuite, sub forma de atomi liberi (gazele rare). Marea majoritate a elementelor se găsesc sub forma de combinații simple sau compuse în care atomii sunt legați între ei. Deci atomii elementelor chimice în condiții obișnuite nu sunt stabili în stare liberă, ei se stabilizează prin interacțiuni cu alți atomi, se leagă unii cu alții formând molecule sau cristale. Atomii interacționează prin intermediul învelișului electronic exterior, realizându-se astfel legături între ei ca urmare a modificării structurii electronice exterioare. Structura electronică cea mai stabilă este structura gazelor rare (configurația electronică exterioară de gaz inert, configurație de octet sau dublet). Instabilitatea configurației electronice a atomilor liberi se manifestă prin tendința de a realiza configurația stabilă de gaz inert. Aceasta se poate realiza numai prin învelișurile electronice exterioare ale altor atomi, prin cedare, acceptare sau punere în comun de electroni.

3.2. Clasificarea legaturilor chimice

Legăturile chimice se clasifică în:

I. principale

-*legătura ionică (legătură heteropolară, electrovalență sau pereche de ioni)*

-*legătura covalentă (legătură homeopolară sau covalentă)* -*legătura covalentă (legătură homeopolară sau covalentă)*

-*legătura coordinativă (legătura dativă)*

-*legătura metalică*

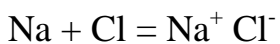
II. secundare

-*legături prin forțe van der Waals (de orientare, de inducție, de dispersie London)*

-*legături prin punți atomice (punti de hidrogen, de litiu)*

I. Legături chimice principale

-legătura ionică (legătură heteropolară, electrovalență sau pereche de ioni) se realizează datorită atracției electrostatice între ioni de semn contrar, care în corpurile solide formează rețele cristaline. Atomii își realizează structura stabilă prin acceptare sau cedare de electroni și deci cu formarea ionilor negativi sau pozitivi care se atrag reciproc. De exemplu, în clorura de sodiu, atomul de sodiu electropozitiv este *donor* și cedează un electron clorului electronegativ care este *acceptor*; ambii atomi își realizează structura stabilă de octet a gazului rar mai apropiat de ei.



Combinațiile ionice nu formează molecule ci perechi de ioni care în rețelele cristaline solide tridimensionale sunt dispuși alternativ, numărul ionilor care înconjoară un ion cu sarcină opusă se numește *număr de coordinare*. Ionii și legăturile ionice din cristale se păstrează atât în urma dizolvării (solvatării) în apă sau în alte medii cât și prin lichefiere (topirea cristalelor). Atât soluțiile cât și topiturile conduc curentul electric și de aceea aceste substanțe se numesc *electroliti de ordinul II*.

Această legătură este caracteristică substanțelor anorganice dar poate să apară uneori și în unele substanțe organice ca de exemplu sărurile acizilor carboxilici, compuși organo-metalici, complecși organici.

-legătura covalentă (legătură homeopolară sau covalentă) se formează prin punerea în comun a electronilor de valență necuplați care provin de la atomi identici sau diferiți.

În cazul atomilor identici legătura care se formează este covalentă nepolară deoarece perechea de electroni comuni se găsește la mijlocul distanței dintre cele 2 nuclee. De exemplu formarea moleculelor biatomice homonucleare ale gazelor H_2 , N_2 , O_2 , Cl_2 .

În cazul atomilor diferiți perechea de electroni care formează covalența este deplasată spre atomul mai electronegativ și legătura este denumită polară. De exemplu formarea moleculelor heteronucleare: HCl , H_2O , $\text{CH}_3\text{-OH}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-OH}$.

Această legătură este caracteristică compușilor organici și se simbolizează prin liniuțe care reprezintă cei doi electroni cuplați.

În prezent se consideră că formarea legăturii covalente se datorează interacțiunii norilor electronici exteriori (fie prin întrepătrunderea orbitalilor atomici fără deformarea lor cu cuplarea de spin a electronilor impari, fie prin contopirea și deformarea orbitalilor atomici cu formarea celor moleculari care

cuprind întreaga moleculă) din care rezultă o redistribuire a electronilor și o scădere a energiilor, în speță a energiilor electronilor ce formează legătura. Explicarea formării covalențelor se face prin hibridizare adică contopirea sau transformarea orbitalilor atomici de energii diferite dar apropiate cu formarea de orbitali noi hibridi, de formă și energie diferită față de cei inițiali.

-legătura coordinativă (legătura dativă) constituie un caz particular de legătură covalentă care constă în punerea în comun a unei perechi de electroni neparticipanți, care provin de la un singur atom. Atomul sau ionul care cedează dubletul de electroni se numește donor iar atomul sau ionul care primește electronii donorului se numește acceptor. Acceptorul trebuie să aibă cel puțin un orbital vacant pe care-l pune la dispoziția donorului, care are cel puțin o pereche de electroni liberi neparticipanți care se deplasează spre acceptor.

Această legătură se întâlnește în compuşii amoniacului, aminelor alcoolilor, eterilor care pot forma și combinații complexe. De exemplu clorură de amoniu NH_4^+Cl^- , ionul hidroniu H_3O^+ , clorură de trimetilamoniu $(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+\text{Cl}^-$, etc.

-legătura metalică este o legătură chimică specifică metalelor în care electronii mai slabi legați de nucleeele metalului (gaz electronic) difuzează prin rețeaua cristalină a metalului și interacționează cu ionii pozitivi din nodurile acesteia. Electronii de pe stratul de valență au la dispoziție mai mulți orbitali, cu energii apropiate care se întrepătrund, determinând apariția de zone extinse în întreg cristalul. Totalitatea acestor nivele de energie alcătuiesc *banda de valență*, bandă care este mai largă determinând coeziunea atomilor în cristal.

Această legătură conferă proprietăți specifice metalelor cum ar fi: conductibilitate mare electrică și termică, luciu metalic, opacitate, rezistență mecanică mare, maleabilitate, ductilitate, capacitate de cristalizare, etc. Se manifestă în stare solidă și lichidă, dar dispăre în stare de vapori.

II. Legături chimice secundare

În afara acestor legături foarte puternice menționate mai sus, între molecule, atomi sau ioni, se realizează și alte tipuri de legături mai slabe inter- sau intramoleculare. Forța caracteristică stării lichide și solide care menține aglomerarea moleculelor poartă denumirea de *coeziune intermoleculară* care este de natură electrostatică și se realizează prin intermediul acestor legături secundare, care pot fi:

-legături prin forțe van der Waals se manifestă între moleculele ce aparțin gazelor lichefiate, solvenților neutri (hexan, benzen, tetraclorura de carbon), cristalelor formate din rețele moleculare. Ele influențează unele proprietăți ale substanțelor ca: volatilitatea, solubilitatea, miscibilitatea, plasticitatea, clivajul, tensiunea superficială, atracția dintre moleculele gazelor, condensarea, coagularea, atracția moleculelor din rețelele moleculare, etc.

Forțele van der Waals pot fi de 3 tipuri:

-de orientare (se manifestă între molecule polare numite forțe dipol-dipol sau între ioni și molecule polare numite forțe ion-dipol care intervin în procesul de solvatare a ionilor);

-de inducție (apar între moleculele polare și nepolare prin inducerea unui dipol instantaneu în moleculele nepolare cu manifestarea ulterioară a unor forțe electrostatice între dipolii permanenți și cei induși)

-de dispersie London (apar între moleculele nepolare prin polarizarea temporară a moleculelor sau atomilor datorită oscilațiilor lor continue, dipolii temporari rezultați se atrag reciproc, aceste forțe fiind aditive însumează acțiunile tuturor atomilor constituenți ai moleculelor).

-legături prin punți atomice determină apariția de asociații moleculare cu condiția ca atomii ce constituie puntea să aibă volum mic și puțini electroni. Asociațiile moleculare se pot stabili prin:

-punți de hidrogen (apar între micro/macromolecule identice sau diferite prin atracții electrostatice între atomii electronegativi și atomul de hidrogen aparținând unei molecule vecine, legat covalent tot de un element electronegativ. De exemplu: asociații moleculare în apă, alcooli, fenoli, unii acizi organici și anorganici, amide, polimeri naturali sau sintetici).

$F-H \dots F-H \dots F-H \dots F-H$

-punți de litiu (locul hidrogenului poate fi luat de un alt element electropozitiv cu volum mic, de ex. litiu în fluorura sau clorura de litiu).

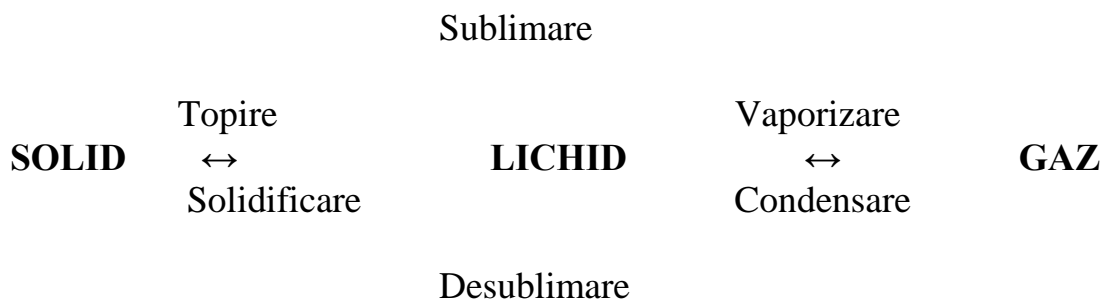
$Li-F \dots Li-F \dots Li-F \dots Li-F$

Deși au o energie mică, punțile atomice prin faptul că sunt numeroase modifică proprietățile fizice ale substanțelor în care apar, ca de ex.: punctul de fierbere, punctul de topire, căldura de vaporizare, densitatea. Aceste substanțe pot fi considerate ca având o structură similară polimerilor realizată prin forțe secundare și nu prin covalențe ca la polimeri.

Cap. 4. STARI DE AGREGARE ALE MATERIEI

Starea fizica in care se gaseste substanta la o anumita presiune si temperatura se numeste *stare de agregare*.

Exista 4 stari de agregare a materiei: *starea solida, lichida, gazoasa si starea de plasma* (exista numai la temperaturi f. inalte si se apreciaza ca 99% din materia universului este sub forma de plasma). Starile de agregare sunt determinate de 2 factori cu actiune contrara: tendinta de apropiere si ordonare corelata cu diferitele interactiuni care se manifesta intre particulele componente si tendinta de imprastiere si dezordonare corelata cu energia cinetica a particulelor componente. In conditii normale, pe pamint, intre molecule, atomi si ioni se stabilesc diferite interactiuni, mai slabe sau mai puternice, care determina existenta materiei in cele 3 stari de agregare: solida, lichida, gazoasa. Aceste stari sunt dependente de presiune si temperatura. Sub influenta acestor 2 factori este posibila trecerea materiei dintr-o stare de agregare in alta, numita transformare de stare, conform schemei care urmeaza:



4.1.Starea gazoasa

Substantele gazoase se caracterizeaza prin interactiuni foarte slabe intre atomii sau moleculele componente, asa cum se deduce din densitatea lor cit si din valorile temperaturilor care caracterizeaza schimbarea starilor de agregare. Starea gazoasa, in conditii normale de presiune si temperatura, este caracteristica gazelor rare si unor substante cu masa moleculara mica si cu molecule covalente nepolare (H_2 , O_2 , N_2 , Cl_2 , NH_3 , CH_4 ,) sau polare (HCl , H_2S , etc.)

Stare gazoasa se caracterizeaza prin omogenitate; atomii sau moleculele se gasesc intr-o stare de dezordine avansata, sunt la distante mari incit este explicabil ca interactiunile dintre aceste particule sa fie foarte slabe(forte van der Waals). In consecinta aceste particule se gasesc intr-o continua agitare si poseda proprietatea numita *expansibilitate* (tind sa ocupe tot spatiul ce le este accesibil). Gazele iau

forma vasului in care sunt introduse iar volumul lor este dependent de presiune si temperatura. Datorita expansibilitatii, particulele gazoase pot difuza cu usurinta printre particulele altor substante gazoase, formindu-se amestecuri omogene, cu conditia sa nu reactioneze intre ele.

Considerind ca intre particulele unui gaz nu exista nici un fel de interactiuni, iar suma volumelor reale ale tuturor particulelor este neglijabila in raport cu volumul total ocupat de gaz, apare o stare limita numita *gaz ideal* sau *gaz perfect*, cind presiunea si volumul sau depind numai de temperatura si cind se respecta legile gazelor ideale. In realitate, gazele prezinta abateri de la aceste legi (gaze reale sau imperfecte). Orice masa de gaz este determinata de 3 variabile: presiunea, volumul si temperatura, numite *parametri de stare*, intre care exista relatii determinate experimental si generalizate prin legi.

Legile gazelor ideale

1. *Legea Boyle-Mariotte-compresibilitate*: la o temperatura constanta, volumul unui gaz este invers proportional cu presiunea sub care se gaseste acel gaz. $pV = ct$

2. *Legea Charles-Gay-Lussac*: la volum constant, presiunea unui gaz variaza proportional cu temperatura absoluta. $p/T = ct$

3. *Legea lui Dalton a amestecurilor de gaze*: presiunea pe care o exercita un amestec de gaze diferite, inchise intr-un recipient, este egala cu suma presiunilor exercitate de fiecare gaz component daca ar fi singur si ar ocupa acelasi volum cit al amestecului.

$$P = ct \quad V = \sum v_i \text{ sau } V = ct \quad P = \sum p_i \text{ sau } PV = \sum p_i v_i$$

4. *Ecuatia generala a gazelor*: produsul dintre volumul unui gaz si presiunea lui este proportional cu temperatura absoluta

$$pV = nRT$$

unde p =presiunea gazului, V =volumul gazului, n =numarul de moli, R =constanta generala a gazelor (8,31 J/mol.K), T =temperatura absoluta a gazului.

4.2. Starea lichida

Starea lichida reprezinta o stare condensata a materiei si ocupa un loc intermediar intre starea gazoasa si cea solida. Fortele ce se exercita intre moleculele unui lichid sunt cu mult mai mari decit cele existente intre moleculele de gaze. Aceste forte determina volumul propriu dar forma ramine variabila. Lichidele pot curge, proprietate numita *fluiditate*. Lichidelor le este proprie si *difuzia*, dar aceasta se petrece cu o viteza mai mica decit la starea gazoasa. Lichidele se caracterizeaza si prin alte proprietati, ca de ex.: culoare, densitate, punct de fierbere, tensiune superficiala, viscozitate, indice de refractie, caldura de vaporizare, presiune de vapori, etc.

La limita de separare dintre o faza lichida si o faza gazoasa sau solida apar fenomene caracteristice, diferite de cele din interiorul lichidului. Aceste fenomene

de suprafață, numite superficiale sau interfaciale, depind de natura lichidului considerat dar și de proprietățile fazei cu care acesta vine în contact. O moleculă de la suprafață este atrasă mult mai puternic înspre interiorul lichidului de către moleculele identice vecine, decât de către moleculele din faza gazoasă, care numeric sunt mai puține. Din această atracție inegală exercitată asupra moleculelor din stratul superficial, rezultă o forță care atrage acest strat de molecule spre interior (*tensiune superficială*). Această forță este îndreptată spre interior, strânge lichidul într-un volum cât mai mic, lucrând ca o membrană elastică. Forța similară tensiunii superficiale care apare la suprafața de separare dintre 2 lichide nemiscibile sau a unui solid cu un lichid se numește *tensiune interfacială*.

Lichidele se bucură de proprietatea numită *curgere* care se explică prin deplasarea relativ ușoară a moleculelor, unele față de altele. Rezistența ce se opune la deplasarea unui strat de lichid în raport cu altul poartă numele de *frecare internă* sau *viscozitate*.

O proprietate importantă a lichidelor este *vaporizarea sau evaporarea*, fenomen ce se desfășoară prin consum de căldură. Prin consum de căldură crește agitația moleculelor, se rup forțele care acționează între molecule, acestea dobândind energia necesară învingerii presiunii exterioare, încât lichidul trece în stare de vapori. La presiune constantă, lichidele se vaporizează la temperatura constantă. Cantitatea de căldură necesară vaporizării unui gram dintr-o substanță lichidă, la temperatura constantă, se numește *căldură latentă de vaporizare sau de evaporare*. În cazul lichidelor asociate prin punți de hidrogen, căldura de vaporizare este mai mare, deoarece prin ruperea acestor punți se consumă o energie suplimentară. Căldura latentă de vaporizare scade cu creșterea temperaturii.

În cazul tuturor lichidelor, inclusiv a celor foarte greu volatile, chiar la temperatura obișnuită există deasupra fazei lichide și molecule în stare de vapori. Dacă temperatura crește, numărul moleculelor care trec în stare de vapori este mai mare. Moleculele vaporizate se comportă analog gazelor; dacă se găsesc într-un vas închis, ele se pot ciocni de pereții vasului, determinând apariția unei așa-numite *presiuni de vapori*. Aceasta reprezintă presiunea la care vaporii coexistă cu faza lichidă, la o anumită temperatură. Când presiunea exterioară este egală cu presiunea de vapori a lichidului, apare fierberea, iar temperatura se numește temperatura de fierbere.

4.2.1. APA

4.2.1.1. Starea naturala

Apa este raspindita in natura in toate starile de agregare. In atmosfera apa se gaseste sub forma de *vapori* proveniti din evaporari, respiratie, etc. Cind apa din atmosfera atinge presiunea de saturatie la o temperatura data, condenseaza sub forma de ploaie, ceata sau condenseaza pe suprafete reci sub forma de roua sau bruma. Apa rezultata prin condensarea vaporilor din aer constituie *apa meteorica*. Cea mai mare cantitate de apa din natura se gaseste in stare *lichida* (71% din suprafata totala a globului terestru este acoperita de mari si oceane). Sub forma *solida* apa se gaseste in stare de gheata (peste 10% din suprafata uscatului este acoperita cu gheata). Apa meteorica ajunsa pe pamint strabate diferite straturi permeabile pina intilneste o patura impermeabila, obisnuit de argila, deasupra careia formeaza o pinza de apa subterana, numita *apa freatica*, care apare la suprafata sub forma de izvoare.

Apa se gaseste in natura si in forma legata de diferiti compusi. Vegetalele contin 50-75% apa, corpul omenesc circa 70%, pestii pina la 80%, pina la 90% in unele animale marine si pina la 98% in unele alge.

Dupa modul in care apa este retinuta de compusii chimici se poate distinge: *apa de constitutie, de coordinatie, de cristalizare (de retea) si apa zeolitica*.

Apa de constitutie se gaseste in alcatuirea multor compusi chimici sub forma de grupe hidroxilice; prin indepartarea acestei ape compusul se distruge (ex. $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$).

Apa de coordinatie este legata coordinativ fie de cationi fie de anioni, De ex. se poate lega la atomul central -cationul unei combinatii complexe, jucind rol de ligand (ex. $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Br}_2$). *Apa de anioni* este cea legata prin puncte de hidrogen de anioni (ex. $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = [\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6] \text{SO}_4 (\text{H}_2\text{O})$; aici exista si apa legata de cationul Mg dar si cea legata de anionul sulfat).

Apa de cristalizare sau de retea reprezinta apa retinuta de unele substante cristalizate din solutii apoase si intrata in structura cristalelor (ex. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Substantele care retin apa de cristalizare se numesc *hidrati sau cristalohidrati*. Aceasta forma de apa ocupa anumite pozitii in retea cristalina, dar nu este legata chimic nici de anioni nici de cationi, plecind usor prin incalzire (ex. in alauni apa de retea este cea scrisa la sfirsitul formulei, cealalta fiind de coordinatie: $\text{Al}_2(\text{H}_2\text{O})_{12} \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$).

Prin incalzire, apa de cristalizare pleaca, rezultind compusi anhidri si amorfi, retea cristalina distrugindu-se. Apa de cristalizare este legata de substanta in stare solida dar in stare dizolvata se amesteca cu dizolvantul, in timp ce apa de coordinatie ramine legata de ionii respectivi (de ex. in $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,

cele 4 molecule de apa ramin solidar legate cu ionul de cobalt in timp ce cele 2 molecule de apa exterioare fiind de cristalizare se disipeaza in dizolvant sau se indeparteaza la incalzire).

Apa zeolitica ocupa un spatiu oarecare in reseaua cristalina zeolitica (zeolitii sunt silicati naturali hidratati, de aluminiu sau de alte metale alcalino-pamantoase). Ea poate fi eliminata continuu, pe masura ce temperatura creste, pe cind celelalte tipuri de apa se elimina numai la o anumita temperatura si presiune ($\text{MgCl}_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$).

Substantele care absorb apa se numesc *higroscopice* ($\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$), iar daca se transforma in solutii sunt *delicvescente* ($\text{ZnCl}_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$), cele care pierd apa in mediu inconjurator se numesc *eflorescente* ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$)

4.2.1.2. Structura apei

Prin masurari spectrale s-a stabilit ca molecula apei are o forma angulara, ceea ce se confirma si prin faptul ca are un moment electric diferit de zero. Distantele H-O sunt identice, iar unghiul dintre valentele oxigenului cu cei 2 atomi de hidrogen este de $104^\circ 5'$, atomul de oxigen fiind hibridizat sp^3 . Oxigenul este puternic electronegativ, de aceea legaturile O-H sunt legaturi covalente polare; datorita geometriei moleculei, polaritatea legaturilor nu se anuleaza reciproc si molecula de apa este polara.

Numai in stare de vapori moleculele de apa sunt neasociate; in starea solida si lichida ele se gasesc asociate prin puncti de hidrogen, ceea ce explica anomaliile proprietatilor fizice ale apei.

4.2.1.3. Proprietati fizice

Apa pura este un lichid incolor, inodor si insipid, cu p.f.=100 °C si p.t.=0 °C la presiunea de 760 torri. In strat gros apa pare colorata in albastru.

Densitatea substantelor solide si lichide se raporteaza la densitatea apei, ca fiind egala cu 1 la presiunea atmosferica.

Caldura specifica a apei este deosebit de mare in raport cu cea a altor substante; conductibilitatea termica este foarte mica. Datorita asociatiilor moleculare prin puncti de hidrogen, apa prezinta o serie de anomalii ale proprietatilor fizice in comparatie cu alte substante cu masa moleculara comparabila (caldura de vaporizare, punctul de fierbere, capacitatea calorica si tensiunea superficiala sunt deosebit de ridicate).

Apa pura are o conductibilitate electrica extrem de mica, explicata prin gradul de disociere foarte mic ($\alpha=18 \cdot 10^{-10}$).

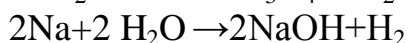
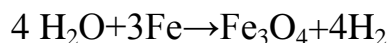
Apa este un foarte bun dizolvant, proprietate explicata prin polaritatea mare a moleculei. Ea dizolva foarte multi compusi chimici, ionici sau polari; electrolitii prin dizolvare in apa formeaza solutii in care ei sunt disociati. Apa dizolva multe

substante organice si minerale, in compozitia carora se gasesc atomi ce pot forma puncti de hidrogen cu moleculele apei.

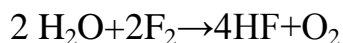
4.2.1.4. Proprietati chimice

Desi apa are o stabilitate deosebit de ridicata, totusi ea participa la numeroase reactii chimice care pot fi reactii de oxidare, reducere, hidroliza, iar in unele cazuri joaca rol catalitic.

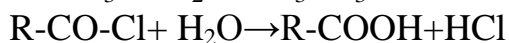
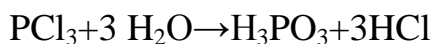
Actiunea de *oxidare* a apei se intilneste in reactia ei cu metalele:



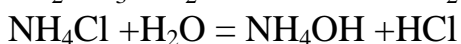
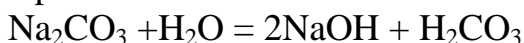
Cu unele nemetale apa reactioneaza avind rol de *reducator*:



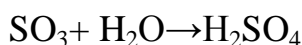
Cu multe substante apa reactioneaza prin dubla descompunere, rezultind produsi noi; astfel de reactii se numesc hidrolize:



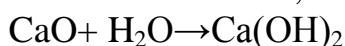
Apa da reactii de hidroliza cu cationii sau anionii unor saruri.



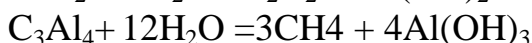
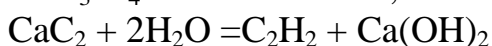
Aditioneaza la oxizii nemetalelor formind acizi:



Cu oxizii metalelor alcaline si alcalino-teroase, formeaza baze:



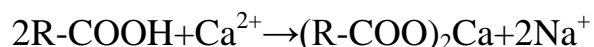
De asemenea, apa reactioneaza cu unele carburi metalice, formind hidrocarburi; cu carbura de calciu CaC_2 formeaza acetilena, iar cu carbura de aluminiu C_3Al_4 formeaza metan, etc.



4.2.1.5. Duritatea apei

Apele de izvoare, riuri, mari si oceane contin dizolvate un numar mare de produsi chimici: dioxid de carbon, cationi de calciu, sodiu, magneziu, anioni de dicarbonat, sulfat, clorura, etc.

Totalitatea sarurilor insolubile de calciu si de magneziu din apa formeaza duritatea ei. Sarurile care dau duritatea apei nu sunt daunatoare organismului, daca nu sunt in cantitati prea mari. Duritatea este un indicator important privind utilizarea apei in tehnica. Apele dure au utilizari limitate; in procesele de spalare nu fac spuma cu sapunul, deoarece apar sapunuri de calciu si magneziu, insolubile in apa:



Se deosebesc urmatoarele duritati:

- *duritatea totala*, D_T - reprezinta totalitatea sarurilor insolubile de calciu si magneziu existente in apa;
- *duritatea temporara*, D_t - reprezinta totalitatea dicarbonatilor de calciu si magneziu, $Ca(HCO_3)_2$, $Mg(HCO_3)_2$, care se indeparteaza usor prin incalzire;
- *duritatea permanenta*, D_p , este data de sulfatii si clorurile de calciu si magneziu; aceasta duritate ramine chiar dupa fierberea apei.

Duritate apei se exprima in grade de duritate, in mval/l sau mg/l.

1 °G (grad german) = 10 mg CaO/l = 7,14 mg MgO/l -Romania

1 °f (grad francez) = 10 mg $CaCO_3$ /l – Anglia, Franta

1 mval/l = 28mgCaO/l = 20 mg MgO/l

1 mval/l = 2,8 °d

Dupa gradul de duritate, apa poate fi: *moale* (5-10 ° G), *mijlocie* (10-20 °G), *dura* (20-30 °G), *foarte dura* (peste 30 °G).

4.2.1.6. Ape industriale

Ca circuit: apa naturala (dupa purificare, corectare) – apa industriala (folosita in tehnologie) – apa reziduala (epurare si deversare in riuri, sau reintrodusere in circuitul industrial)

Apele care sunt folosite in industrie pentru efectuarea diferitelor procese tehnologice se numesc ape industriale.

In industrie se folosesc cantitati foarte mari de apa, fie ca materie prima ce participa direct in procesul tehnologic, cum sunt unele sectoare din industria alimentara, fie ca produs auxiliar. Folosirea apei in procesele tehnologice impune o serie de conditii de puritate, functie de scopul urmarit. Apa folosita in industria chimica ca solvent sau mediu de reactie trebuie sa fie foarte pura. Apa folosita in industria antibioticelor trebuie sa satisfaca anumite criterii biochimice, sa nu contina bacterii, etc. Apa folosita in vopsitorii si tabacarii trebuie sa fie lipsita de fier, apa pentru spalare trebuie sa aiba o duritate cit mai mica. Apele destinate cazanelor si generatoarelor de vapori trebuie sa fie lipsite de saruri minerale, spre a nu forma piatra de cazan.

Industria textila este o mare consumatoare de apa si calitatea produselor sale este determinata de caracteristicile apei folosite (turbiditate, culoare, continut in saruri de fier, de calciu, de magneziu, etc.). De aceea se impun urmatoarele caracteristici ale apelor industriale folosite in procesul de finisare: pH=6,5-7,5, culoare=incolor, saruri de fier=0,1-0,3mg/dm³ Fe, saruri de mangan pina la 0,05mg/dm³ Mn, duritate=1-5°d. Pentru procesele in care se foloseste sapun (spalarea linii) duritatea optima este 0,5-1°d.

Tratarea apei

In general se utilizeaza urmatoorii termeni referitori la procesele de tratare a apei:

-*purificarea* apei(in cazul apelor naturale supuse tratarii pentru a deveni potabile sau pentru a fi folosite ca ape industriale cu grad inalt de puritate);

-*corectarea* calitatii apei(in cazul apelor industriale sau pentru tratari speciale aplicate apelor);

-*epurarea* apelor (in cazul apelor reziduale).

Purificarea apei cuprinde urmatoarele etape ale procesului de tratare:

- *decantarea* (sedimentarea naturala) a suspensiilor din apa
- *decantarea* cu coagulanti si decolorarea apei
- *filtrarea*
- *dezinfectarea*.

Prin *decantare naturala* se depun intr-un timp scurt particulele insolubile cu diametru mai mare (peste 0,1 mm). Particulele insolubile fine, ca suspensiile si coloizii, sedimenteaza foarte greu. De aceea pentru accelerarea sedimentarii lor se adauga in apa coagulanti ca $Al_2(SO_4)_3$ sau $Fe SO_4$. Faza finala de limpezire a apei este *filtrarea*, care consta in trecerea ei printr-un strat filtrant, in vederea corectarii calitatilor ei. Ca material filtrant se foloseste frecvent nisipul. Dezinfectarea apei are scopul corectarii proprietatilor sale bacteriologice, scop in care se folosesc frecvent clorul si substantele clorigene (clorura de var, hipocloriti, bioxid de clor, cloramine), care adaugate in cantitate mica distrug microorganismele din apa.

Corectarea calitatilor apelor industriale cuprinde urmatoarele etape mai importante: dedurizarea, demineralizarea, deferizarea si demanganizarea, desilicierea, degazeificarea si dezodorizarea, corectarea caracteristicilor biologice ale apelor.

Dedurizarea apei

Apele cu o duritate mare prezinta mari inconveniente in special d.p.d.v.industrial. In industria textila apele dure nu pot fi folosite in procesul de spalare pentru ca nu fac spuma cu sapunul, formindu-se sapunuri insolubile de calciu si magneziu care se depun pe materiale si dau pete la vopsire. Din aceasta cauza apele folosite in industrie trebuie dedurizate pina la limitele admise de procesele tehnologice respective. Pentru dedurizare se folosesc metode chimice si fizico-chimice.

- *Metode chimice de dedurizare*: se utilizeaza produse chimici care transforma sarurile de calciu si magneziu solubile in apa in substante insolubile care se depun si sunt astfel indepartate. Exista mai multe procedee: procedeul cu var si soda (prin tratarea apei cu var, CaO , bicarbonatii precipita sub forma de carbonati, iar prin tratarea cu soda, Na_2CO_3 , clorurile si sulfatii precipita sub forma de carbonati), procedeul cu soda caustica(prin tratarea cu $NaOH$ se indeparteaza duritatea temporata si partial cea permanenta), procedeul cu fosfat trisodic (prin tratarea apei

cu Na_3PO_4 rezulta fosfati de calciu si magneziu insolubili si se inlatura duritatea totala).

- Metode fizico-chimice de dedurizare: procedeul cu schimbatori de ioni reprezinta cea mai importanta posibilitate de dedurizare fizico-chimica a apei. Acesta se bazeaza pe proprietatea ce o au unele substante solide insolubile numite schimbatori de ioni, de a retine din solutie unii ioni si de a ceda, in schimb, altii. Proprietati schimbatoare de ioni au unele minerale din grupa aluminosilicatilor de sodiu numiti zeoliti, unele substante obtinute pe cale sintetica numite permutiti, unele substante organice(rasini sintetice), carbunii sulfonati.

Demineralizarea apei este operatia de eliminare a tuturor sarurilor (anionii si cationii), cu exceptia acidului silicic. Aceasta se poate realiza prin procedee fizice si fizico-chimice. Demineralizarea prin procedeul fizico-chimic consta in filtrarea apei prin filtre schimbatoare de ioni. Se folosesc in acest caz mase schimbatoare de ioni mixte in care se folosesc filtre cu H-cationit si filtre cu OH-anionit. Prin legarea alternativa a acestor filtre se mareste capacitatea de demineralizare.

Deferizarea si demanganizarea apei

Fierul si manganul sunt prezente adesea impreuna in apele subterane, sub forma de bicarbonati. Bicarbonatul de fier este solubil si hidrolizeaza. De aceea aceste ape se tulbura prin sedere la aer si se depune un precipitat rosiatic, gelatinos, de oxid feric hidratat. Si sarurile de mangan din apa formeaza un precipitat in prezenta aerului. In industria textila prezenta Fe si Mn in apa peste limita admisa provoaca mari dificultati. De ex. sunt catalizate unele reactii(descompunerea H_2O_2), se formeaza pete pe materiale(hidroliza sarurilor si formarea de precipitate de hidroxizi corespunzatori in baile alcaline sau neutre), etc. Un procedeu eficace de deferizare si demanganizare foloseste schimbatorii de cationi care retin ionii Fe^{2+} si Mn^{2+} si cedeaza H^+ sau Na^+ .

Desilicierea apei

In apele naturale siliciul se gaseste in cantitati mici, forma coloidala, ca acid metasilicic (H_2SiO_3), sau legat de metale alcaline sau alcalino-pamintoase, care hidrolizeaza si rezulta H_2SiO_3 care apoi formeaza anioni macromoleculari. Prezenta acestor substante peste limitele admise provoaca dificultati in procesele tehnologice textile prin faptul ca pot forma soluri si geluri care depunandu-se pe materiale produc pete. De aceea atunci cind este cazul, se face desilicierea apei, de ex. prin procedeul de precipitare , folosindu-se coagulanti (aluminat de sodiu sau FeSO_4) care adsorb silicea pe flocoanele formate.

Degazeificarea apei

In multe cazuri, calitatea productiei si starea instalatiilor pentru tratarea si transportul apei este influentata de gazele continute in apa, in general CO_2 si O_2 . Prezenta unor cantitati mici de CO_2 in apa dedurizata cu schimbatori de ioni provoaca o coroziune destul de rapida a conductelor si armaturilor, de aceea

este necesara degazeificarea apei. Pentru indepartarea gazelor din apa se folosesc metode fizice si chimice. De ex. CO₂ dizolvat in apa se indeparteaza prin aerare sau tratare cu var; pentru indepartarea O₂ se poate face incalzirea apei in rezervoare termice sau tratarea cu hidrazina ori sulfat de sodiu (reducatori).

4.2.1.6 Ape reziduale

Dupa folosirea in intreprinderile industriale, apele incarcate cu substante si reziduuri de fabricatie formeaza apele reziduale. Daca acestea sunt direct deversate prin canale si ajung in riuri, le pot impurifica pina la toxicitate. Tot aici se deverseaza si apele menajere provenite din gospodarie si cele provenite din instalatiile sanitare. Se formeaza astfel in apele riuilor aglomerari de impuritati putrescibile care impiedica fenomenul de autopurificare a apelor curgatoare ceea ce duce la poluarea lor. Se primejduieste astfel sanatatea publica, flora si fauna acvatica si vegetatia zonei respective.

Pentru a se evita poluarea apelor este stabilit prin lege ca apele reziduale se evacueaza in reseaua publica de canalizare sau in riuri dupa o tratare prealabila pentru eliminarea substantelor daunatoare. Tratarea apelor reziduale in scopul indepartarii substantelor toxice, a substantelor organice si in general a substantelor care impiedica procesul de autopurificare a apei prin biodegradarea substantelor organice se numeste *epurare*.

Pentru aprecierea continutului de substante organice din apele reziduale se determina consumul de oxigen necesar pentru descompunere biochimica, in conditii aerobe, a substantelor organice la temperatura si timpul standard (20 °C, 5 zile), notarea prescurtata a acestei caracteristici a apei fiind CBO₅.

Apele reziduale din industria textila au o incarcare mare de substante organice dizolvate (CBO₅ mare), contin suspensii (fire, fibre, etc.), prezinta in general un caracter alcalin ridicat (pH=10-11), contin grasimi (in special cele de la spalarea linii), contin substante toxice (fenol, Cr⁶⁺, etc.), contin agenti patogeni (apele din industria linii). De aceea in toate cazurile se impune a se face fie o epurare totala a apei reziduale pentru a se ajunge la caracteristicile impuse pentru deversare in receptorul natural, fie o tratare preliminara a apei industriale pretratate pentru ca apoi sa urmeze o tratare finala impreuna cu apele reziduale orasenesti.

Epurarea apelor reziduale cuprinde urmatoarele etape:

- epurarea fizica: sedimentare, filtrare
- epurarea fizico-chimica:coagulare
- epurarea chimica: neutralizare,oxidare
- epurarea biologica a apelor reziduale si a namolului rezultat in urma decantarii suspensiilor din apa. Oxidarea se realizeaz prin bacterii aerobe (namoluri active, filtre biologic active)

Epurarea fizica a apei reziduale consta in trecerea prin site si sedimentarea. Se separa astfel particulele solide mari. *Epurarea fizico-chimica* a apei reziduale

consta in coagularea particulelor solide in suspensie si decantarea lor, folosindu-se FeSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, var. *Epurarea chimica* a apei reziduale consta in operatii de neutralizare (cu H_2SO_4 , HCl , CO_2 daca apa este alcalina sau cu NaOH , var daca apa este acida), de oxidare (cu clor, clorura de var, aer), pentru indepartarea Cr^{6+} (tratare cu FeSO_4 si var), etc. *Epurarea biologica* a apelor reziduale consta in oxidarea substantelor organice prin intermediul unor bacterii aerobe. Au loc in acest caz aceleasi reactii care au loc si la autopurificarea naturala a apelor, dar realizandu-se o aerare puternica si creindu-se conditii pentru realizarea unei culturi bogate de bacterii, procesul oxidarii substantelor organice se face mult mai repede. Au loc astfel procese de β -oxidare si rezulta produsi mai simpli si in final chiar CO_2 si H_2O . Cele mai folosite metode de epurare biologica sunt metoda namolului activ si a filtrelor biologice.

4.2. SISTEME DISPERSE

Sistemele disperse reprezinta amestecuri de 2 sau mai multe substante, caracterizate prin omogenitate sau microheterogenitate, in care cel putin una din componente se gaseste dispersata la nivel molecular si care joaca rol de *dispersant*. O a doua componenta numita *substanta dispersata* se poate gasi in sistem dispersata la maximum posibil (deci la nivel molecular, atomic sau ionic) sau poate avea particule aglomerate pina la anumite nivele, incit in unele cazuri acestea pot fi observate cu ochiul liber sau la un microscop optic obisnuit.

Dupa dimensiunile particulelor dispersate, sistemele disperse se clasifica in:

- a. *Solutii adevarate, cristaline* sau *cristaloide*, in care particulele componentei dispersabile se gasesc dispersate la maximum posibil, respectiv la nivelul particulelor chimice (molecule, atomi, ioni), incit apare o singura faza, lichida si omogena. Dimensiunile particulelor dispersate sunt de ordinul 10^{-7} - 10^{-8} cm.
- b. *Dispersii grosiere* sau *suspensii* in care particulele dispersate sunt suficient de mari pentru a fi observate cu ochiul liber sau la microscop; acestea nu trec prin hirtia de filtru obisnuita. Diametrul unei astfel de particule este mai mare de 10^{-5} cm.
- c. Intre solutiile cristaloide si suspensii se gasesc *sistemele coloidale*. Particulele dispersate intr-un sistem coloidal nu se observa la microscop, dar sunt observabile la ultramicroscop si la microscopul electronic; trec prin hirtia de filtru obisnuita dar nu trec prin ultrafiltre. Diametrul unei particule coloide este de ordinul $2 \cdot 10^{-5}$ - $2 \cdot 10^{-7}$ cm.

4.2.1. SOLUTII CRISTALINE

Solutiile sunt amestecuri omogene formate din 2 sau mai multe substante care se gasesc dispersate la nivelul particulelor chimice. Aceste particule nu sint observabile cu ajutorul microscoapelor, trec usor prin hirtiile de filtru, deci nu se pot separa prin filtrare sau centrifugare. In alcatuirea unei solutii exista o componenta care dizolva, numita *dizolvan*, *solvent* sau *mediu de dispersie*, care se gaseste in exces fata de componenta care se dizolva, numita *corp solubil*, *solut*, *solvat*, *substanta dizolvata* sau *dispersata*. Dupa starea lor de agregare, solutiile adevarate se clasifica in *solutii gazoase* (amestecuri de gaze care indiferent de structura lor chimica se pot amesteca in orice proportie), *solutii lichide* (pot fi solutii de gaz in lichid, lichid in lichid si de solid in lichid) si *solutii solide* (se intilnesc mai frecvent in cazul aliajelor).

Procesul prin care substantele solubile trec in solutii se numeste *solvatare* si se realizeaza prin stabilirea unor interactiuni intre moleculele de solvent si particulele solubile (forte van der Waals, interactiuni ion-dipol, dipol-dipol, ponti de hidrogen).

Proprietatile solutiilor

Difuziunea reprezinta procesul de patrundere a moleculelor de corp solubil printre moleculele solventului pur, cit si patrunderea moleculelor de solvent pur in solutie. Viteza de difuziune creste cu ridicarea temperaturii si a concentratiei solutiei; ea este invers proportionala cu ponderea moleculara a corpului solvit.

Scaderea presiunii de vapor a unei solutii este direct proportionala cu fractia molară a corpului solvit in acea solutie si este independenta de natura acestuia (legea este valabila pentru solutii diluate).

Osmoza si presiunea osmotica

Fenomenul de trecere a moleculelor unui solvent printr-o membrana semipermeabila se numeste osmoza. Considerind o solutie introdusa intr-un vas confectionat dintr-o membrana semipermeabila, iar in jurul vasului solvent pur, moleculele de solvent din exterior vor trece in solutie prin osmoza; in acelasi timp, moleculele substantei dizolvate, avind comportare asemanatoare gazelor, vor tinde sa treaca in exteriorul vasului unde este solvent pur. In aceasta tendinta, ele lovesc membrana, exercitind asupra acesteia o presiune, numita *presiune osmotica* a solutiei.

Legea van't Hoff: presiunea osmotica a unei solutii este egala cu presiunea pe care ar exercita-o substanta dizolvata daca ar fi gazoasa si ar ocupa un volum egal cu al solutiei, la aceeasi temperatura.

Proprietati ebullioscopice

Deoarece o solutie are presiunea de vaporii mai mica decit a solventului pur, apare logic ca punctul ei de fierbere va fi mai ridicat decit al solventului. Ridicarea

punctului de fierbere al unei solutii in raport cu al solventului pur este proportionala cu scaderea presiunii de vapori a solutiei si cu concentratia acelei solutii.

Proprietati crioscopice

Faptul ca o solutie are presiunea de vapori mai mica decit a solventului pur se reflecta si prin aceea ca solutia are punctul de solidificare mai mic decit al solventului. Scaderea punctului de solidificare a solutiei este proportionala cu cantitatea de substanta dizolvata.

4.2.2. SOLUTII COLOIDALE

Solutiile coloidale reprezinta sisteme disperse, aparent omogene, care in realitate sunt sisteme microheterogene, in care particulele dispersate se caracterizeaza prin dimensiuni superioare particulelor chimice obisnuite. La un sistem coloidal se distinge un mediu de dispersie numit in acest caz *dispergent*, corespunzator solventului in cazul unei solutii adevarate, si *faza dispersa*, care corespunde substantei solvite dintr-o solutie obisnuita. Dispersiile coloide se mai numesc si *solii*, iar faza dispersa, izolata intr-un sol, se numeste *gel*.

Clasificarea sistemelor coloidale se realizeaza dupa mai multe criterii:

- a. dupa *forma particulei coloide* se disting coloizi cu particule sferice si cu particule alungite
- b. dupa *natura particulei coloide* se disting coloizi micelari si coloizi macromoleculari

Coloizii micelari (coloizi de asociatie) se formeaza prin unirea unui numar mai mare de molecule obisnuite, atomi sau ioni, unire realizata prin forte van der Waals, forte electrostatice sau prin puncti de hidrogen. Ansamblul acestor asociatii poarta numele de *miceli* si apar in mediul in care substanta respectiva nu este solubila. Unii hidroxizi ca $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, detergenti, sapunuri de sodiu si potasiu, formeaza coloizi micelari in mediu apos.

Coloizii macromoleculari sunt solutii moleculare adevarate, in care faza dispersa este formata din substante macromoleculare. Dimensiunile macromoleculelor sunt comparabile cu ale particulelor coloidale, proprietatile lor sunt asemanatoare cu cele ale solutiilor coloidale. Solutii coloidale macromoleculare formeaza cauciucul dizolvat in benzen sau alti compusi macromoleculari ca polietilena, polistirenul, policlorura de vinil, etc. Se cunosc substante macromoleculare care formeaza solutii coloide in apa (amidonul, proteinele solubile-albus de ou, gelatina, etc.).

- c. dupa interactiunea dintre moleculele dispergentului si cele ale fazei dispersate se disting coloizi *liofili* si *liofobi*, iar cind dispergentul este apa, coloizii pot fi *hidrofili* si *hidrofobi*.

In cazul coloizilor *liofili*, intre moleculele dispergentului si faza dispersa apar interactiuni prin forte van der Waals sau de natura electrostatica (ex. coloizi

macromoleculari si de asociatie – amidon in apa, sapun in apa, gelatina in apa, unii hidroxizi metalici in apa, etc.). In cazul coloizilor liofobi nu apare nici o interactiune intre particula coloida si moleculele de dispergent, adica particula coloida nu se solvateaza, ca in cazul coloizilor liofili(ex.suspensii de substante insolubile in apa-AgI, S, aur, grafit coloidal, etc.).

d. dupa *fluiditatea* lor, sistemele coloidale pot fi *liber disperse* sau *continuu disperse*.

Sistemele liber disperse manifesta o mobilitate ridicata a particulelor coloide si o fluiditate notabila a solutiei (ex. hidrosolurile, organosolurile- solul de AgI in apa, etc.). Sistemele coloide continuu disperse contin particule dispersate unite intre ele in structuri tridimensionale care manifesta anumita rezistenta la alunecare si deci sistemul are o fluiditate mai redusa (ex. solutii de gelatina, de cleiuri, de albumine, etc.).

e. dupa *starea de agregare a componentelor*, sistemele coloide se clasifica in *soluri (suspensii), emulsii, spume si aerosoli*.

Solurile sunt sisteme coloide la care dispergentul este lichid iar dispersatul solid (ex. aur coloidal, proteine in apa, suspensii de pigemnti sau coloranti organici in apa, etc).

Emulsiile sunt sisteme coloide la care atat dispergentul cat si dispersatul sunt lichide partial miscibile sau nemiscibile. Ex. grasimi lichide in apa, laptele, smintina, maioneza, etc. In industrie, se intilnesc frecvent emulsii in sectorul alimentar, la prepararea a unor lacuri si vopsele, in procesele de flotatie pentru imbogatirea minereurilor,etc.

Substantele care au proprietatea de a favoriza emulsionarea, stabilizind emulsiile, se numesc emulgatori (substante emulsionante): ex. sapunuri, detergenti sintetici, proteine, guma arabica, unii derivati sulfonici, caolin, unele saruri anorganice, etc.

Se cunosc 2 tipuri de emulsii: tipul ulei in apa (U-A) (numite si emulsii directe) si tipul apa in ulei (A-U) (numite si emulsii indirecte).

Tipul unei emulsii depinde de natura emulgatorului si in f. mica masura de proportia fazelor componente: faza lichida care interactioneaza mai bine cu emulgatorul devine dispergent. Astfel folosind sapunul de sodiu sau detergenti sintetici ca emulgatori se obtin emulsii de tip U-A, deoarece acestia interactioneaza mai bine cu apa decat cu uleiul. Emulsiile de tip A-U se obtin folosind un emulgator a carui molecula interactioneaza mai puternic cu uleiul, de ex. sapunul de calciu sau magneziu.

Emulsiile stabile pot fi “sparte” , avind loc un proces de dezemulsionare. Acesta se poate face: chimic (tratarea cu acid a unei emulsii stabilizate cu sapun), prin centrifugare (separarea untului din lapte), pe cale electrica (spargerea emulsiilor petrol- apa folosind un cimp electric de inalta tensiune).

Spumele sunt sisteme coloidale in care dispergentul este lichid iar dispersatul este gaz. Deoarece bulele de gaz dispersat au volum relativ are, prin sederea indelungata spumele isi micsoreaza volumul datorita pierderii unei parti din aerul inglobat. Ex. aer-solutie de sapun, aer-solutii apoase de proteine, obtinute prin agitare. Exista si spume solide ca de ex. polistiren expandat, bureti, piatra ponce, etc. In cazul acestora bulele de aer pot avea dimensiuni mult superioare celor ale particulelor coloidale; totusi termenul de spume poate fi acceptat pentru aceste sisteme solid-gaz.

Aerosolii (aerosuspensiile) sunt sisteme coloide alcatuite dintr-un dispergent gazos (de ex. aer) si faza dispersata solida. Ex. fum, prafuri f. fine, etc. In cazul fazei dispersate lichide sistemul poarta numele de aeroemulsie. Ex. ceata, nori, etc.

Proprietatile sistemelor coloidale

a. Proprietati cinetice:

Difuziunea este caracteristica si sistemelor coloidale. Viteza de difuzie este invers proportionala cu raza particulei care difuzeaza si cu viscozitatea mediului.

Miscarea browniana reprezinta miscarea continua si dezordonata a particulelor mici, suspendate in lichide. In cazul unei dispersii coloide, miscarea lenta a particulelor coloide este provocata de un bombardament continuu pe care acestea il suporta din partea moleculelor de dispergent.

Presiunea osmotica a unei solutii coloide este foarte mica in raport cu cea aunei solutii cristaloide, fapt explicat prin numarul scazut de particule pe unitatea de volum cit si prin volumul mare al particulelor coloide.

Sedimentarea particulelor coloidale este o caracteristica a acestor sisteme. Sub influenta gravitatiei particulele coloide tind sa se sedimenteze, insa datorita agitatiei termice si deci miscarii browniene care se opune atractiei gravitationale, se stabileste un echilibru de sedimentare, concretizindu-se prin concentratie mai mare in aceste particule la partea inferioara a coloanei de lichid.

b. Proprietati optice:

Opalescenta sistemelor coloidale se manifesta prin aparitia unei tulbureli cind sistemul este privit pe un fond inchis, stralucitor, lumina fiind reflectata. Sesizarea tulburelii de catre ochiul uman se explica prin difuzia luminii de catre particulele coloide.

Culoarea solilor este determinata de absorbtia si reflectia luminii cit si de gradul de dispersie.

Efectul Tyndall consta in aparitia unui con luminos, cind asupra unui sistem coloid se dirijeaza un fascicul de raze de lumina; privind perpendicular pe directia de propagare a luminii, se observa acest con luminos numit conul lui Tyndall.

c. Proprietati electrice

Potential electrocinetic

La interfata sol-mediu de dispersie apare un strat dublu electric, care se comporta ca un condensator. Stratul dublu electric este alcatuit din ioni retinuti electrostatic de agregatul format, alcatuind un strat fix si o a doua parte de ioni, care formeaza un strat difuz. Ionii din stratul difuz sunt mai slab legati, incit prin agitatie termica se pot indeparta difuzind in faza lichida. Intre cele 2 invelisuri ale stratului dublu electric se stabileste o diferenta de potential care se numeste *potential electrocinetic*. Valoarea acestuia cerste pe masura ce concentratia ionilor in stratul difuz creste.

Electroforeza reprezinta procesul de migrare al particulelor coloide spre unul din electrozi, sub influenta unui cimp electric continuu. Aceasta migrare se explica prin existenta sarcinilor electrice pe particule coloide.

d. Alte proprietati

Coagularea este procesul de contopire a particulelor dispersate formind agregate foarte mari, care se depun usor, determinind separarea fazelor. Coagularea poate avea loc pe cale termica, prin adaugare de electroliti, prin amestecarea a 2 soluri cu sarcini electrice opuse sau prin cresterea concentratiei fazei dispersate. Coagularea poate fi ireversibila (coagularea unei solutii de albumina sub influenta caldurii) sau reversibila (coagularea cu electroliti).

Peptizarea este procesul opus coagularii si se realizeaza prin indepartarea cauzelor ce au produs coagularea reversibila. Substantele ce produc peptizarea se numesc peptizanti. Din aceasta categorie fac parte unii electroliti dar si unele substante neelectrolite.

Gelificarea este fenomenul care apare la unii coloizi liofili, relativ concentrati, cind prin sedere si mai ales prin racire se formeaza un agregat omogen, care ia forma vasului in care se gaseste. In interstitiile acestui agregat se retin cantitati mari din mediul dispergent si intregul sistem coloidal se transforma intr-o masa gelatinoasa numita *gel*. Gelurile se prezinta ca o masa omogena, semisolida, translucida, care apar frevent prin racirea solutiilor concentrate de proteine sau prin tratarea unui sol hidrofil cu un electrolit. Gelurile rezultate prin repaus pot fi readuse in stare de sol prin agitare sau prin incalzire, dar prin repaus sau prin racire reapare structura de gel. Acest fenomen reversibil de trecere a gelului in sol si invers se numeste *tixotropie*.

Imbibarea reprezinta proprietatea gelurilor elastice si a coloizilor macromoleculari de a absorbi unele lichide sau molecule din mediul dispergent, marindu-si volumul. Acest fenomen se datoreste patrunderii moleculelor de dispergent sau ale altui lichid care sunt mult mai mici, printre moleculele gelului (ex. gelul de cauciuc se umfla in prezenta hidrocarburilor aromatice lichide, gelurile de proteine, zaharuri se umfla in prezenta apei).

Coacervarea

Unii coloizi, mai ales cei macromoleculari liofili, prin salifiere separa unele straturi sau picături viscoase, care rămân izolate în masă dispergentului, numite *coacervate*. Prin coacervare faza continuă, lichidă, dispare ca atare. Coacervatele sunt soluri și nu geluri, care nu se mai amestecă cu un exces de dizolvant. Unele coacervate au proprietatea de a se menține fără nici o modificare perioade lungi, de mai mulți ani. Procesul de coacervare se produce când se amestecă 2 soli hidrofilii cu sarcini electrice opuse (guma arabică și albuș de ou), în anumite proporții.

4.3. Starea solidă

Starea solidă a materiei este o stare condensată, determinată de interacțiuni puternice între particulele componente, care se găsesc în poziții fixe, ceea ce face ca solidele să se caracterizeze prin formă și volum propriu.

Marea majoritate a substanțelor solide, pe pământ, se găsesc în stare cristalină, caracterizată printr-o ordonare perfectă a particulelor componente, care sunt dispuse în forme regulate, în nodurile unei rețele spațiale care alcatuiește cristalul. Există corpuri solide în care particulele componente se găsesc într-o stare mai puțin ordonată sau chiar de dezordine avansată, caracteristică stării amorfe. Această stare se întâlnește în cazul sticlei, rasinilor naturale sau sintetice, unor mase plastice, smoalei, etc. Sub influența caldurii, substanțele amorfe nu se topesc la temperaturi caracteristice ci pe un interval foarte larg de temperatură. Proprietățile fizice ale substanțelor solide – densitate, dilatare, indice de refracție, conductibilitate electrică și termică, rezistență mecanică – variază uniform în toate direcțiile în cazul substanțelor amorfe (sunt *izotrope*) dar variază neuniform cu direcția pentru substanțele cristaline (sunt *anizotrope*).

Retele cristaline

Aranjamentul ordonat al particulelor într-o rețea geometrică regulată constituie o rețea cristalină. Cea mai simplă porțiune dintr-o rețea (unitatea structurală), care prin repetare în cele 3 direcții spațiale duce la construirea rețelei cristaline, se numește *celula elementară* (ex. celula elementară a cristalului de NaCl este un cub). Totalitatea forțelor care țin împreună particulele componente ale unei rețele cristaline poartă numele de *forțe de rețea*. După natura particulelor care alcatuiesc rețeaua cristalină și după natura forțelor de rețea, există următoarele tipuri de rețele cristaline: rețele ionice simple, rețele de ioni complecși, rețele covalente (atomice), rețele moleculare, rețele stratificate și rețele metalice.

Retele ionice simple: in nodurile acestor retele se gasesc ioni simpli, distribuiti alternativ in ceea ce priveste sarcina; forte de retea sunt de natura electrostatica. Numarul ionilor cu sarcini opuse, vecini altuia, se numeste *numar de coordinatie*. De ex. cristalele de NaCl (cristalizeaza in retea cubica, $N.C.Na^+ = N.C.Cl^- = 6$), CaF_2 , CsCl, etc.

Retele de ioni complecsi: in nodurile acestui tip de retele se gasesc, pe langa ioni monoatomici si ioni complecsi (alcatuiti din mai multi atomi neidentici). Si in acest caz particulele din nodurile retelei sunt mentinute prin forte electrostatice, ele gasindu-se dispuse in retea in mod alternativ, in ceea ce priveste sarcina lor electrica. In cadrul ionului complex legaturile dintre atomii constituenti sunt, in majoritatea, cazurilor covalente. De ex. $[Ag(CN)_2]^-$, MnO_4^- , etc.

Retele covalente(atomice): in nodurile lor se gasesc atomi uniti intre ei prin legaturi covalente. Deoarece atomii sunt hibridizati, apare in cristal un anumit fel de aranjament al atomilor, dupa anumite directii in spatiu. Tipul cel mai des intilnit de hibridizare a elementelor din retelele covalente este sp^3 , care imprima o aranjare tetraedrica a atomilor si numarul de coordinatie 4. Un exemplu de retea tipic atomica este cea a diamantului. Atomii de carbon in diamant sunt hibridizati sp^3 iar legaturile covalente dintre atomi confera acestui cristal o serie de proprietati caracteristice: duritate deosebit de ridicata, insolubilitate, reactivitate chimica scazuta, conductibilitate electrica si termica foarte joasa.

Retele moleculare: in nodurile acestor retele se gasesc molecule covalente, care, functie de structura lor chimica, sunt unite in cristal prin forte van der Waals sau prin puncti de hidrogen. Fortele de retea fiind slabe, substantele carora le sunt caracteristice retelele moleculare prezinta duritate mica, au puncte de topire si de fierbere joase, conductibilitate electrica slaba, solubilitate ridicata in solventi neaposi. Ex. de retele moleculare: gazele rare in stare solida, halogenii (Cl_2 , Br_2 , I_2), CH_4 , CCl_4 , gheata, etc.

Retele stratificate: atomii din nodurile retelei care compun straturile sunt legati covalent, iar pentru unele substante sunt legati partial covalent si partial ionic. Intre straturi se stabilesc interactiuni slabe prin forte van der Waals sau puncti de hidrogen. Un ex. clasic il reprezinta reteaua stratificata a grafitului. Cristalul de grafit este alcatuit din plane paralele de atomi de carbon, hibridizati sp^2 . In planele retelei, atomii de carbon sunt dispusi in colturile unor hexagoane regulate, intre ei fiind legaturi covalente. Orbitalii p nehibridizati dintr-un strat se intrepatrund formind un orbital molecular extins, implicand toti atomii de carbon dintr-un strat. Intre plane se manifesta forte van der Waals. Structura stratificata a grafitului explica conductibilitatea sa electrica si termica, proprietatea de a cliva, duritatea scazuta, cit si posibilitatea de a fi folosit drept lubrifiant.

Retele metalice: in nodurile unei retele metalice se gasesc fie cationi metalici, fie atomi neutri; in spatiile dintre nodurile retelei exista electroni, care pot

circula prin benzile de conductie ale cristalului. Functie de densitatea electronica, cationul din reseaua metalica poate deveni atom neutru si invers. Intre atomii metalici se stabileste asa numita legatura metalica, ce determina formarea unor structuri f. stabile, compacte. In cazul metalelor se cunosc 3 tipuri de retele: retele cubice centrate pe fete, retele hexagonale compacte, retele cubice centrate intern. Structura cristalina a metalelor influenteaza proprietatile lor: conductibilitate electrica si termica, maleabilitate, ductilitate, rezistenta la intindere, etc.

4.4. Materia in stare de plasma

Plasma se poate defini ca a patra stare de agregare a materiei, asemanatoare celei gazoase, formata dintr-un numar mare de particule in continua miscare, neutre, incarcate electric, sau numai incarcate electric, avind sarcina electrica totala nula. In starea de plasma pot coexista un numar mare de cationi, protoni, electroni, atomi si molecule neutre. Plasma se deosebeste calitativ de starea gazoasa nu numai prin constituentii sai ci si prin temperatura sa ridicata, cit si printr-un sistem propriu de miscare, total diferita de tipurile clasice de miscare a materiei (*miscare plasmatica*).

Cap.5. NOTIUNI DE TERMODINAMICA, TERMOCHIMIE SI CINETICA CHIMICA

A. ELEMENTE DE TERMODINAMICA SI TERMOCHIMIE

Termodinamica este un domeniu al fizicii care studiaza stările de echilibru ale sistemelor fizice sau chimice si procesele care duc la aceste stări in care poate fi implicata energia termica. De asemenea, termodinamica studiaza variatia si interconversia diferitelor forme de energie care insotesc procese fizice sau chimice si in mod deosebit transformarea caldurii in lucru mecanic.

Termochimia este ramura chimiei ce se ocupa cu studiul efectelor calorice ce insotesc reactiile chimice.

Prin *sistem* se intelege un ansamblu de corpuri care poate fi delimitat conventional de mediul inconjurator si care in timpul evolutiei se comporta ca un intreg. Sistemele pot fi *omogene* sau *eterogene*. *Sisteme omogene* sunt acelea in care orice portiune, oricit de mica, are proprietati identice cu restul sistemului. Putem spune ca un sistem omogen este format dintr-o singura faza. Prin *faza* se intelege o portiune dintr-un sistem, cu proprietati identice in toata masa ei si separata de restul sistemului prin suprafete de separare. Sistemele formate din doua sau mai multe faze se numesc *sisteme eterogene*.

Fenomene exoterme si fenomene endoterme

In general, fenomenele fizice si chimice sunt insotite de absorbtie sau degajare de caldura, numita *efect termic*. *Reactii exoterme (exoenergetice)* sunt reactiile in care se degaja caldura (ex. reactia de sinteza a sulfurii de fier). *Reactii endoterme (endoenergetice)* sunt reactiile in care se absoarbe caldura(ex. reactia dintre hidroxidul de bariu si sulfocianura de amoniu). Caldura de reactie se noteaza cu Q.

Caldura de reactie

Energia interna

Conform principiului I al termodinamicii, variatia energiei interne a sistemului este diferenta intre caldura de reactie Q si lucrul mecanic L:

$$\Delta U = Q - L$$

Variatia energiei interne are loc ca urmare a variatiei energiei de translatie ($\Delta U_{\text{trans.}}$), de vibratie ($\Delta U_{\text{vibr.}}$) si de rotatie ($\Delta U_{\text{rot.}}$) a particulelor constitutive ale sistemului, precum si a variatiei energiilor de legatura intramoleculara ($\Delta U_{\text{intra.}}$) si intermoleculara($\Delta U_{\text{inter.}}$). Deci, se poate scrie:

$$\Delta U = \Delta U_{\text{trans.}} + \Delta U_{\text{vibr.}} + \Delta U_{\text{rot.}} + \Delta U_{\text{intra.}} + \Delta U_{\text{inter.}}$$

Reactiile chimice se pot efectua practic la volum constant sau la presiune constanta.

La volum constant ($\Delta V = 0$), lucrul mecanic de expansiune va fi nul iar variatia energiei interne este egala cu caldura degajata sau absorbita in reactie:

$$L = +p \Delta V = 0$$

$$\Delta U = Q_V$$

Marea majoritate a reactiilor chimice au loc la presiune constanta ($p = \text{constant}$) si atunci variatia energiei interne $\Delta U = Q_P - p\Delta V$ se poate scrie:

$$\Delta U = Q_P - \Delta(pV),$$

$$\text{de unde } Q_P = \Delta U + \Delta(pV) \text{ sau } Q_P = \Delta(U + pV)$$

Paranteza, reprezentind insumarea energiei interne cu lucrul necesar ocuparii de catre sistem a volumului sau propriu la presiune constanta, se numeste *entalpie* si se noteaza cu H. Asadar:

$$H = U + pV$$

$$Q_P = \Delta H$$

Caldura de formare

Variatia de entalpie a sistemului in reactia de sinteza a unui mol de substanta din elementele componente reprezinta *caldura de formare*. Conventional entalpia unui element este considerata 0. O substanta este cu atit mai stabila cu cit caldura ei de formare este mai mica.

Variatii de entalpie in reactiile chimice

Intr-o reactie chimica variatia de entalpie este functie de numarul de moli ai fiecarui component participant la reactie. Generalizind se poate scrie:

$$\Delta H = \sum n_p H_p - \sum n_r H_r$$

in care: n_p = numarul de moli ai produsilor de reactie,

H_p = entalpiile produsilor de reactie,

n_r = numarul de moli ai reactantilor,

H_r = entalpiile reactantilor.

Reactiile exoterme sunt reactiile in care entalpia totala a reactantilor este mai mare decit entalpia totala a produsilor de reactie, variatia de entalpie fiind mai mica decit zero ($\Delta H < 0$) iar in exterior se degaja caldura.

Reactiile endoterme sunt reactiile in care entalpia totala a reactantilor este mai scazuta decit cea a produsilor de reactie, variatia de entalpie fiind mai mare ca zero ($\Delta H > 0$), din exterior se absoarbe caldura.

Legea lui Hess: caldura absorbita sau degajata intr-o reactie chimica este constanta si este determinata numai de starea initiala si de starea finala a sistemului, indiferent de calea urmata de reactie. Ca o consecinta a acestei legi, in reactiile reversibile caldura reactiei directe este egala cu caldura reactiei inverse (*legea Lavoisier-Laplace*).

Relatia intre variatia de entalpie si energia de legatura

Energia de disociere este energia necesara ruperii unei legaturi date dintr-un anumit compus, in timp ce *energia de legatura* este media energiilor de disociere pentru un anumit tip de legatura. Variatia de entalpie ΔH a unei reactii chimice este egala cu diferenta dintre suma energiilor tuturor energiilor care se rup si suma energiilor tuturor energiilor care se formeaza:

$$\Delta H = \sum \epsilon_{\text{legaturi desfacute}} - \sum \epsilon_{\text{legaturi formate}}$$

sau

$$\Delta H = \sum \epsilon_{\text{reactanti}} - \sum \epsilon_{\text{produsi de reactie}}$$

Entropia

Entropia este o marime caracteristica fiecarui sistem izolat aflat intr-o anumita stare, se noteaza cu litera S si reprezinta o masura a gradului de dezordine internă a unui sistem.

In cazul in care un sistem absoarbe intr-un proces reversibil o anumita caldura (Q), la o temperatura data (T), variatia de entropie este data de raportul:

$$\Delta S = Q/T.$$

Daca sistemul absoarbe caldura din mediul inconjurator, intr-un proces ireversibil (proces intilnite frecvent in natura), la temperatura T, variatia de entropie este mai mare decat raportul Q/T:

$$\Delta S > Q/T.$$

Variatia de entropie intr-o reactie chimica se calculeaza prin relatia:

$$\Delta S = \sum n_p S_p - \sum n_r S_r$$

Neglijind variatia de entalpie, o reactie chimica tinde sa aiba loc in sensul cresterii entropiei (daca $\Delta S > 0$, reactia este spontana).

Entalpia libera

Partea din caldura de reactie care poate fi valorificata sub forma de lucru mecanic util se numeste entalpie libera si se noteaza cu ΔG .

$$\Delta H = \Delta G + Q$$

La $T = \text{const.}$, $\Delta S = Q/T$ si deci $Q = T\Delta S$. Acest termen $T\Delta S$ reprezinta *energia de organizare*.

Pe baza acestor consideratii rezulta:

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S$$

sau

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Asadar, variatia entalpiei libere care insoteste o reactie chimica la presiune si temperatura constante reprezinta diferenta dintre variatia de entalpie ΔH a sistemului si energia de organizare a particulelor, $T\Delta S$, in care T este temperatura exprimata in K.

Variatia entalpiei libere intr-o reactie chimica poate fi calculata folosind relatia:

$$\Delta G = (\sum n_p H_p - \sum n_r H_r) - T (\sum n_p S_p - \sum n_r S_r)$$

Generalizind se observa ca variatia entalpiei libere intr-o reactie chimica este:

$$\Delta G = \sum n_p G_p - \sum n_r G_r$$

Variatia entalpiei libere este factorul determinant in evolutia unei reactii chimice, la presiune si temperatura constante. Orice reactie chimica decurge spontan in sensul in care $G_p < G_r$, adica $\Delta G < 0$.

B. ELEMENTE DE CINETICA CHIMICA

Cinetica chimica se ocupa cu studiul si masurarea vitezei de reactie sub influenta diferitor factori, precum si cu studiul mecanismelor de reactie.

Viteza de reactie se defineste ca fiind cantitatea de substanta ce se transforma calitativ in unitatea de timp. Cantitatea de substanta se exprima prin numar de moli(n) pe unitate de volum V, tocmai ceea ce reprezinta concentratia: $dc = dn/V$, si deci $v = -dc/dt$.

Asadar, viteza de reactie se reda prin descresterea concentratiei reactantilor in unitatea de timp sau prin derivata concentratiei crescinde a unuia din produsii de reactie(x), raportata la timp: $v = -dc/dt = dx/dt$.

Viteza de reactie este proportionala cu produsul concentratiilor reactantilor; considerind reactia $A+B=C$, in care descresterea concentratiei reactantului A fiind egala cu descresterea concentratiei reactantului B, rezulta:

$$v = -d[A]/dt = -d[B]/dt = k[A][B],$$

unde k poarta numele de constanta de viteza sau viteza specifica si reprezinta practic viteza de reactie in cazul cind concentratia fiecarui reactant este egala cu unitatea.

Conditia principala pentru declansarea unei reactii chimice consta in ciocnirea moleculelor de reactanti, dar nu toate ciocnirile sunt eficace, ci doar acelea care satisfac conditia geometrica (de orientare) si energetica. Daca energia particulelor care se ciocnesc depaseste o anumita valoare numita *energie de activare* (E_a), reactia se produce Prin ciocnirea dintre particule se formeaza o asociatie temporara bogata in energie, denumita *complex de activare*.

Clasificarea cinetica a reactiilor chimice

D.p.d.v. cinetic reactiile chimice se clasifica dupa 2 criterii:

a) molecularitatea reactiilor

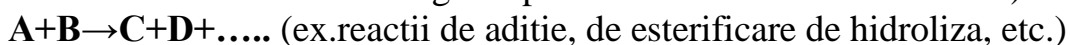
Molecularitatea unei reactii se defineste prin numarul de particule chimice care interactioneaza simultan si realizeaza o transformare chimica. Dupa acest criteriu, reactiile pot fi:

-*monomoleculare*(categoria de reactii in care o singura specie de molecule se poate transforma in una, doua sau mai multe specii de molecule)



In acest caz viteza de reacrie depinde numai de concentratia (C) a produsului ce se transforma: $v = k \cdot C$.

-*dimoleculare*(sunt reactii in care interactioneaza simultan 2 molecule identice sau diferite si rezulta o singura specie de molecule sau mai multe)



Viteza de reactie este data de expresia $v = k \cdot C_1 \cdot C_2$, unde C_1 si C_2 sunt concentratiile celor 2 reactanti.

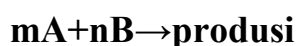
-*trimoleculare* (sunt transformarile chimice in care se implica simultan 3 molecule identice sau diferite)

$A + B + C \rightarrow D + E + \dots$ (ex. oxidarea monoxidului de azot la dioxid de azot in prezenta oxigenului)

Viteza de reactie este data de expresia $v = k \cdot C_1 \cdot C_2 \cdot C_3$, unde C_1 , C_2 si C_3 sunt concentratiile substantelor reactante.

b) ordinul de reactie

Ordinul de reactie este o marime data de numarul de particule chimice ale caror concentratii determina viteza de reactie pentru un proces chimic si este egal cu suma exponentilor concentratiilor din ecuatia ce determina viteza de rectie, functie de concentratia reactantilor.



Viteza de reactie este data de relatia $v = k \cdot C_A^m \cdot C_B^n$, unde $m+n$ este ordinul total de reactie iar fiecare din cei 2 exponenti reprezinta ordinele pariale de reactie. Potrivit acestui criteriu, reactiile chimice pot fi:

- *de ordinul I*: $A \rightarrow \text{produsi}$, viteza reactiei este direct proportionala cu concentratia reactantului A, deci $v = k_1 \cdot C_A$

- *de ordinul II*: $2A \rightarrow \text{produsi}$ sau $A + B \rightarrow \text{produsi}$

Viteza reactiei in acest caz este $v = k_2 \cdot C_A^2$ sau $v = k_2 \cdot C_A \cdot C_B$

- *de ordinul III*: $A + B + C \rightarrow \text{produsi}$ sau $2A + B \rightarrow \text{produsi}$ sau $3A \rightarrow \text{produsi}$

Viteza reactiei in acest caz este $v = k_3 \cdot C_A \cdot C_B \cdot C_C$ sau $v = k_3 \cdot C_A^2 \cdot C_B$ sau $v = k_3 \cdot C_A^3$

Factori determinanti ai vitezei de reactie

- *concentratia reactantilor*

O reactie chimica se produce numai daca intre moleculele reactante au loc ciocniri eficace. Cu cit moleculele activate se ciocnesc mai frecvent, cu atit reactia are loc mai repede. Daca existamai multe molecule pe unitate de volum si ciocnirile eficace sunt mai frecvente. Numarul de particule reactante pe unitate de volum reprezinta concentratia; deci prin cresterea concentratiei creste si viteza de reactie. Acest principiu se aplica numai pentru substantele gazoase sau solubile. Daca la reactie participa si substante solide, viteza de reactie se modifica numai functie de concentratia substantelor gazoase sau solubile.

- *temperatura*

Influenta temperaturii asupra vitezei de reactie apare implicit in constanta de viteza k . Dependenta constantei de viteza de temperatura este data de ecuatia lui Arrhenius:

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT}$$

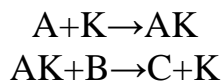
unde E_a este energia de activare, T -temperatura absoluta, R -constanta gazelor ideale iar A este o constanta caracteristica fiecarei reactii ($A = \rho \cdot Z$; Z este numarul de ciocniri pe care moleculele le executa intr-o secunda si ρ este fractiunea de ciocniri eficace)

- *presiunea*

Presiunea prezinta importanta deosebita pentru reactiile ce se desfasoara in faza gazoasa si la temperatura constanta. Prin cresterea presiunii, volumul reactantilor scade, ceea ce determina cresterea concentratiei si deci viteza de reactie este favorizata. Influenta favorabila a presiunii se manifesta mai ales in cazul reactiilor dimoleculare. Pentru reactiile monomoleculare cresterea presiunii are o influenta negativa.

- *solventul*, respectiv mediul de reactie, influenteaza viteza reactiilor chimice. Daca intre moleculele solventului si ale reactantilor apar interactiuni, reactia se produce mai usor. Solventii polari favorizeaza reactiile care conduc la formarea de produsi polari, iar in solventi nepolari sunt favorizate reactiile care conduc la formarea produsilor nepolari.

- *Catalizatorii* sunt substante care in cantitati mici accelereaza reactiile chimice, marind viteza de reactie. In unele cazuri, catalizatorii modifica si mecanismul de reactie, putind influenta natura produsilor finali. Mecanismul clasic al unei reactii catalitice este urmatorul: pentru a determina producerea reactiei intre reactantii A si B spre a obtine produsul C , se foloseste catalizatorul K care are afinitate fata de reactantul A si formeaza produsul intermediar AK ; acesta reactioneaza usor cu reactantul B , formindu-se produsul de reactie C cu eliberarea catalizatorului:



Actiunea catalizatorului asupra substratului are ca efect micșorarea energiei de activare a reactantilor, ceea ce duce la accelerarea reactiei.

- *natura si structura chimica a substantei* joaca de asemenea un rol important in desfasurarea reactiilor (de ex. sodiul metalic descompune cu mare viteza apa cu eliminare de hidrogen).

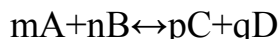
C. STARI DE ECHILIBRU

Un sistem este in echilibru cind isi pastreaza starea de miscare sau de repaus, chiar daca asupra sa se exercita unele forte din exterior sau apar schimbari de scurta durata a conditiilor in care se gaseste. In natura toate sistemele tind spre starea de echilibru. Aceasta stare nu e lipsita de transformari sau procese, ci este o stare care se caracterizeaza prin existenta unor procese opuse care se desfasoara cu viteze egale. Termodinamic, un sistem in echilibru se caracterizeaza prin entropie constanta ($\Delta S=0$) sau entalpie libera constanta ($\Delta G=0$) cind sistemul se gaseste la presiune si temperatura constante.

Echilibrul chimic reprezinta o stare dinamica care se stabileste intre 2 reactii ce decurg simultan cu viteze egale in sensuri opuse. Deci, la echilibru chimic, numarul de echivalenti implicati in cele 2 reactii opuse este acelasi. Reactiile chimice ce pot decurge in ambele sensuri se numesc *reversibile*.

Legea actiunii maselor

Pentru o reactie generala la echilibru, de forma:



vitezele celor 2 reactii opuse sunt egale, deci $v_1=v_2$. Deoarece viteza unei reactii depinde de concentratia reactantilor, se poate scrie:

$v_1=k_1 \cdot [A]^m \cdot [B]^n$ si $v_2=k_2 \cdot [C]^p \cdot [D]^q$, unde k_1 si k_2 reprezinta constantele de viteza pentru fiecare din cele 2 reactii. Asadar rezulta egalitatea:

$$k_1 \cdot [A]^m \cdot [B]^n = k_2 \cdot [C]^p \cdot [D]^q \text{ sau } k_1 / k_2 = [C]^p \cdot [D]^q / [A]^m \cdot [B]^n$$

Deoarece k_1 si k_2 sunt 2 marimi constante si raportul lor este o marime constanta , care se noteaza prin K , numindu-se *constanta de echilibru*.

$$K = [C]^p \cdot [D]^q / [A]^m \cdot [B]^n$$

unde m , n , p , si q reprezinta numarul de moli din fiecare substanta ce ia parte la reactia de echilibru. Aceasta relatie este expresia matematica a legii actiunii maselor care se enunta astfel: la echilibru, raportul dintre produsul concentratiilor substantelor rezultate din reactie si produsul concentratiilor substantelor reactante, este constant la o temperatura data.

Factorii care influenteaza echilibrul chimic

-*concentratia*

Prin cresterea concentratiei unei substante ce participa la o reactie de echilibru se determina desfasurarea reactiei in sensul in care se consuma substanta adaugata. Prin micsorarea concentratiei unei substante care participa la o reactie de echilibru, aceasta se va deplasa in sensul formarii acestei substante, opunindu-se astfel perturbarii aparute. $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$

-presiunea

In cazul reactiilor ce se petrec intre substante solide sau lichide, presiunea nu influenteaza in mod notabil viteza de reactie, deoarece volumele substantelor solide si lichide se schimba foarte putin prin variatia presiunii. In cazul gazelor, prin marirea presiunii, echilibrul se deplaseaza in sensul formarii unui numar mai mic de moli, respectiv a unui volum mai mic. Micsorarea presiunii favorizeaza reactia inversa. $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$

-temperatura influenteaza in mod determinant echilibrul reactiilor chimice exoterme si endoterme. La incalzirea unui sistem format din reactanti si produși de reactie in echilibru, echilibrul se va deplasa in sensul reactiei endoterme, iar prin racirea sistemului echilibrul chimic se va deplasa in sensul reactiei exoterme. In general, ridicarea temperaturii favorizeaza procesele chimice de disociere, iar scaderea temperaturii favorizeaza procesele de asociere.



Principiul lui le Châtelier: daca se modifica unul din factorii care determina echilibrul chimic al unui sistem, echilibrul se deplaseaza in sensul in care modificarea factorului variabil este diminuata, adica echilibrul se deplaseaza in sensul acelei reactii care se opune schimbarii produse.

Cap. 6. NOTIUNI DE CHIMIE ORGANICA

Chimia organica este chimia hidrocarburilor si a derivatilor acestora.

Substante organice

Particularitatile compusilor organici si anorganici

Compozitie: -compusii organici au in alcatuire circa 40 elemente dintre care C,H,O,N reprezinta peste 90%;

-compusii anorganici contin toate elementele tabelului periodic (circa 110).

Varietate : - numarul compusilor organici identificati depaseste 18 milioane;
- numarul compusilor anorganici este in jur de 700.000.

Legaturi chimice caracteristice: - in compusii organici predomina covalentele care duc la formarea catenelor si a izomerilor;

-in compusii anorganici predomina legatura ionica.

Reactivitate: - compusii organici au reactivitate mica, reactiile sunt lente si necesita conditii energice de temperatura, presiune, prezenta catalizatorilor;

-compusii anorganici au reactivitate mare, reactiile sunt cu transfer de electroni sau cu schimb ionic.

Compozitia substantelor organice poate fi calitativa (precizeaza natura elementelor organogene C, H, si heteroatomi – O, N, X, S, P, Si, metale) si cantitativa (precizeaza raportul dintre atomi).

Formulele substantelor organice pot fi **brute** (indica natura si raportul elementelor componente – de ex. $(CH)_n$), **moleculare** (indica natura si numarul de atomi ai elementelor componente, $n=2$ rezulta C_2H_2 iar pentru $n=6$ rezulta C_6H_6), **rationale** (indica compozitia globala dar si pe cea a radicalului si a grupei functionale CH_3 -COOH), **structurale plane** (indica compozitia produsului, legaturile de valenta, succesiunea si locul lor in molecula CH_3 - CH_2 - CH_2 -Cl sau CH_3 -CHCl- CH_3) **sau spatiale** (indica geometria moleculei, respectiv unghiurile dintre covalente, structura izomerilor, vezi modelele compacte sau modelele cu tije) (Vezi cap.1)

Structura substantelor organice presupune cunoasterea urmatoarelor aspecte:

- *tipul de legaturi* prin care se unesc atomii (*covalente omogene* –simple (-C-C-C-), duble (-C=C-) sau triple (-C≡C-) si *eterogene* - simple(≡C-N=), duble (=C=N-) sau triple (-C≡N));

-*ordinea* in care se succed atomii in molecula cu formarea de izomeri (exista compusi aciclici cu catene liniare sau ramificate si compusi ciclici cu catene ciclice);

-*influenta reciproca* a atomilor in molecula exercitata prin caracterul electrochimic diferit, prin repartitia diferita a densitatii electronice cu aparitia moleculelor polare (CH_3Cl) si nepolare (CH_4).

-*dispozitia spatiala* a atomilor (geometria moleculei este influentata de tipul de hibridizare -contopirea orbitalilor atomici s, p, d, cu formare de orbitali deformati numiti hibrizi).

Clasificarea substantelor organice

Compuşii organici se clasifică după două criterii:

1. după catena de atomi de carbon sau scheletul moleculei

a) compuşi aciclici

- saturaţi (ex. butan, propanol-1)
- nesaturaţi (ex. propenă, acroleină)

b) compuşi ciclici

- carbociclici* - saturaţi (ex. ciclopentan, metil-ciclohexan)
 - nesaturaţi (ex. ciclopentenă, ciclohexenă)
 - aromatici (ex. benzen, fenol, acid benzoic)
- heterociclici* (ex. pirol, tiofen, piridină, piperidină).

2. după funcţia chimică caracteristică

-*derivaţi halogenaţi* $R-X$ (ex. clorură de metil)

-*compuşi organo-metalici* $R-Me$ (ex. acetilură de sodiu)

-*compuşi cu grupe funcţionale cu oxigen*

-alcool	$R-OH$
-fenol	$Ar-OH$
-eter	$R-O-R$
-aldehidă	$R-CH=O$
-cetonă	$R-CO-R$
-acid	$R-COOH$
-ester	$R-COOR_1$
-halogenură acidă	$R-CO-X$
-anhidridă acidă	$(R-CO)_2O$

- *compuşi cu grupe funcţionale cu sulf*

-tioalcool	$R-SH$
-tiofenol	$Ar-SH$
-tioeter	$R-S-R$
-tioaldehidă	$R-CH=S$
-tiocetonă	$R-CS-R$
-tioacid	$R-CSOH$
-tioester	$R-CSOR_1$

-acid sulfonic	$R-SO_3H$
-tioanhidridă acidă	$(R-CS)_2O$
<i>-compuși cu grupe funcționale cu azot</i>	
-amină	$R-NH_2$
-amidă	$R-CO-NH_2$
-nitroderivat	$R-NO_2$
-imină	$R-CH=NH$
-nitril	$R-CN$ sau $R-C\equiv N$
-oximă	$R-CH=N-OH$
-nitrozoderivat	$R-N=O$
-săruri de diazoniu	$[R-N\equiv N]^+X^-$

Intr-o singură moleculă pot exista una, două sau mai multe funcții chimice identice, compușii respectivi fiind mono-, di- și polifuncționali. Existența într-o singură moleculă a mai multor funcții chimice neidentice, determină apariția combinațiilor cu funcțiuni mixte (aminoacizi sau proteine cu o structură generală $HOOC-R-NH_2$, polizaharide cu grupe alcoolice $-OH$ și alchidice $-CHO$, etc.).

Exemple de substanțe organice folosite în textile și pielărie **COMBINAȚII POLIHIDROXI-CARBONILICE (ZAHARIDE)**

Glucoza, Amidonul, Amidonul solubil, Dextrinele, Derivați de celuloză, Gume și mucilagii vegetale, Clei pectic, etc. (vezi bibliografia indicată).

SUBSTANȚE SINTETICE

Adezivi sintetici, Tenside, Agenți de finisare superioară pentru apretare, nesifonabilizare, ignifugare, imputrescibilizare, întreținere soare, neîmpăslire, conferirea de rezistență la atacul moliilor, etc. (vezi bibliografia indicată).

MATERIALE COLORANTE

Definiția materialelor colorante

Structura chimică a materialelor colorante

Clasificarea materialelor colorante (coloranți, pigmenți)

Clasificarea coloranților: Coloranți acizi, Coloranți complexabili, Coloranți direcți, Coloranți reactivi, Coloranți de dispersie, Coloranți azoici insolubili formați pe fibră, Coloranți de cadă, Coloranți de sulf. (Se vor face notiuni la cursul de finisare din anul III)

Cap.7. TIPURI DE REACTII CHIMICE

Reactia chimica este un proces de modificare a unui sistem in care dispar si apar substante (specii chimice) noi.

Clasificarea reactiilor chimice si exemple

Exista mai multe criterii generale de clasificare a reactiilor chimice indiferent daca substantele sunt organice sau anorganice.

1. Criteriul **termodinamic** (vezi si cap. Termodinamica si termochimie), reactiile sunt:

-*exoterme* ($\Delta H < 0$) –insotite de degajare de caldura (de ex. reactiile de neutralizare, de ardere, transformari de faza, de ex. solidificarea, etc.);

-*endoterme* ($\Delta H > 0$) -insotite de absorbtie de caldura (esterificarea, obtinerea acidului iodhidric din elemente, transformari de faza, de ex. topirea).

Se mai poate considera si o alta clasificare:

Reactii endoergice sunt cele care au loc in cursul asimilatiei bioxidului de carbon din celulele vii ale plantelor energia fiind furnizata de lumina solara.

Reactii exoergice sunt reactii de oxidare din celulele vii, la care participa oxigenul si sunt insotite de o descrestere a entalpiei libere.

2. Criteriul **cinetic** (vezi si cap. Cinetica chimica):

-**al molecularitatii**, reactiile pot fi:

-reactii *monomoleculare* (ex. descompunerea termica a dimetil-eterului);

-reactii *dimoleculare* (ex. esterificarea unui acid cu un alcool);

-reactii *trimoleculare* (destul de rare: oxidarea monoxidului de azot la dioxid in prezenta oxigenului, trimerizarile ciclice ale acetilenei, acetonei, aldehydilor formice).

- **al ordinului de reactie**, reactiile pot fi

-reactii de ordinul 0 (reactii fotochimice, electrolitice);

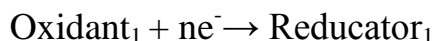
-reactii de ordinul I (hidroliza clorurii de tert-butil);

-reactii de ordinul II (dimerizare, esterificare);

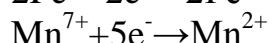
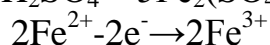
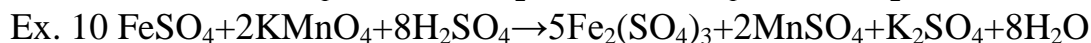
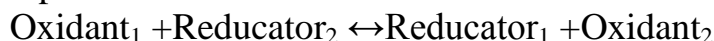
-reactii de ordinul III (oxidarea monoxidului de azot la dioxid in prezenta oxigenului).

3. Criteriul **mecanismelor de reactie**:

a. *Reactii de oxido-reducere* reprezinta procesele chimice care se desfasoara cu transfer de electroni intre atomi, molecule sau ioni. Acest transfer de electroni de la un atom sau ion la alt atom sau ion determina schimbarea starii de oxidare. Atomii sau ionii care *cedeaza electroni se oxideaza si se numesc reductori*, iar atomii sau ionii care *accepta electroni se reduc si se numesc oxidanti*. In orice reactie redox, numarul electronilor cedati de reductor este egal cu numarul electronilor primiti de oxidant:



Sumind aceste 2 procese se obtine:



b. *Reactii catalitice* sunt transformarile chimice in a caror desfasurare sunt implicate unele substante numite *catalizatori*. Catalizatorii au urmatoarele proprietati generale:

- maresc viteza reactiilor chimice posibile d.p.d.v.termodinamic prin scaderea energiei de activare si instalarea mai rapida a starii de echilibru;

- au activitate catalitica manifestata in concentratii mici, mediul de reactie continind concentratii relativ mari de substrat;

- se regasesc la sfirsitul transformarii, in mediu, nemodificati d.p.d.v. cantitativ si calitativ.

Reactiile catalitice se impart in 3 categorii:

- Cataliza omogena* are loc in faza lichida (ex. descompunerea apei oxigenate in apa si oxigen in prezenta de acid iodhidric, hidroliza zaharului in prezenta de acid sulfuric diluat) sau gazoasa (ex. oxidarea dioxidului de sulf la trioxid de sulf sub influenta oxizilor de azot, formarea acidului clorhidric din elemente in prezenta urmelor de vapori de sodiu), cind catalizatorul este dizolvat in mediul de reactie, formind o singura faza.

- Cataliza heterogena* are loc intre reactanti lichizi sau gazoni si catalizatori solizi (ex. oxidarea dioxidului de sulf la trioxid de sulf in prezenta catalizatorilor de platina, hidrogenarea oxidului de carbon in prezenta catalizatorilor de cobalt pentru obtinerea alcanilor,etc.). Reactia se petrece pe suprafata catalizatorului prin contactul catalizatorului solid cu reactantii, fapt pentru care aceste reactii se mai numesc si *reactii de contact*.

Suprafata catalizatorilor solizi are proprietatea de a retine moleculele gazoasesau lichide prin forte van der Waals (adsorbtie fizica), formindu-se un strat monomolecular de molecule adsorbite. Acestea pot retine prin forte van der Waals alte molecule identice, incit concentratia pe suprafata catalizatorului creste. Prin cresterea concentratiei reactantului va creste viteza de reactie. In unele cazuri apar legaturi chimice intre particulele de reactanti si atomii ce formeaza suprafata catalizatorului (adsorbtie chimica).

- Reactiile enzimatic*e sunt reactii catalizate de *enzime*. Enzimele sunt substante organice macromoleculare, de natura proteica, sintetizate de celula vie, dar proprietatile lor catalitice se manifesta atat in interiorul si in exteriorul celulei. Toate transformarile chimice din celula vie sunt catalizate de enzime.

Exista si procese enzimatice de importanta tehnica: ex. hidroliza amidonului in prezenta amilazei, fermentatia lactica, acetica, alcoolica, etc. Enzimele au o serie de caracteristici :

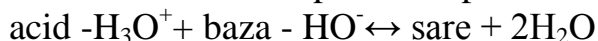
- o inalta specificitate de actiune (specificitate de reactie, de substrat)-actioneaza numai asupra unor structuri chimice
- o mare sensibilitate la variatii de temperatura (incalzite peste 80C, toate enzimele, cu exceptia celor ale bacteriilor termofile, se inactiveaza, denaturindu-se)
- o mare sensibilitate la variatii de pH (fiecare enzima are un pH optim de actiune)
- sensibilitate fata de electroliti (ionii metalelor grele, fluoruri, cianuri, sulfuri)

c. Reactii fotochimice

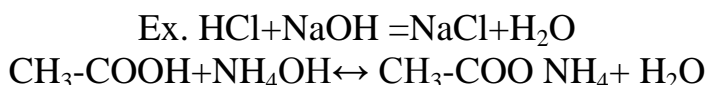
Fotochimia este domeniul chimiei care se ocupa cu studiul transformarilor calitative ale materiei sub influenta luminii, a energiei luminoase. Reactiile fotochimice reprezinta procesele chimice initiate de fotoni (ex. fotosinteza, sinteza vitaminei D₂, substitutia alcanilor si cicloalcanilor cu clorul sau bromul, sub actiunea luminii, etc.)

4. Alte criterii

a. *Reactii de neutralizare* sunt reactii dintre un acid si o baza. Deoarece reactantii sunt disociati, se poate prezenta reactia de neutralizare in mediu apos dintre acidul cel mai puternic si baza cea mai puternica prin schema:



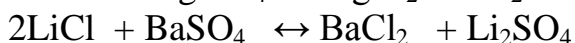
Reactiile de neutralizare pot avea loc intre un acid tare/slab si o baza tare/slaba.



b. *Reactii de (solvo)liza (hidroliza, amonoliza, alcooliza, acidoliza)* sunt acele reactii in care unul din reactanti este *solventul*, o substanta micromoleculara ca de ex. apa (saponificarea esterilor, hidroliza nitrililor, hidroliza sarurilor, etc.), amoniacul (amonoliza alcoolilor cu obtinerea aminelor), alcoolii (obtinerea eterilor din derivatii halogenati si alcooli), acizi (obtinerea esterilor din derivati halogenati si acizi organici), etc.

d. *Reactii de ardere* sunt acele reactii in lant (uneori explozii) la care participa oxigenul si alte elemente sau substante de regula in faza gazoasa (hidrogen, hidrocarburi gazoase, etc.).

e. *Reactii cu schimb ionic* se intilnesc mai ales in chimia anorganica, ca de ex:

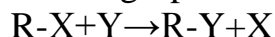


Reactiile cu schimb ionic se desfasoara in concordanta cu seria potentialelor electrochimice (seria de activitate) adica Li, K, Ba, Ca, Na, Al, Mg, Mn, Zn, Fe, Cd, Ni, Sn, Pb, **H₂ (potential zero)**, Ag, Hg, Cu, Au. Elementele dinaintea hidrogenului au potentiale pozitive si cu cit sunt mai pozitive cu atit pierd mai usor electronii si sunt reducatori mai puternici. Elementele de dupa hidrogen au potentiale negative si cu cit sunt mai negativi cu atit accepta mai usor electronii fiind oxidanti puternici. Fiecare metal inlocuieste pe cel care ii urmeaza in serie si este inlocuit de cele care ii precede.

In chimia organica sunt si alte criterii specifice de clasificare a reactiilor chimice.

1. dupa **natura procesului desfasurat**, reactiile compusilor organici sunt de 5 tipuri:

a. Reactii de substitutie sunt procesele chimice prin care un atom sau un grup de atomi este inlocuit cu alt atom sau grup de atomi:



Dupa mecanismul prin care decurge reactia, substitutiile pot fi:

-*homolitice(radicalice)*: ex. reactiile de halogenare, nitrare in seria alcanilor, la catena laterala a hidrocarburilor aromatice

-*heterolitice(ionice)* care pot fi reactii de substitutie nucleofila (SN) (ex. substitutii in clasa derivatilor halogenati) si de substitutie electrophila (SE) (ex. nitrarea, sulfonarea, halogenarea, alchilarea, acilarea nucleelor aromatice).

b. Reactii de aditie sunt procesele chimice in care se rup legaturile π din legaturile multiple si fragmentele reactantului se leaga la atomii implicati in legatura multipla. Dupa mecanismul ce are loc, aditiile pot fi:

-*homolitice* - se petrec la dublele legaturi ce unesc 2 atomi identici (ex. aditia HBr la alchene in prezenta de peroxizi)

-*heterolitice* care pot fi aditii electrophile (ex. aditia halogenilor la dubla legatura) sau aditii nucleofile (apar la dubla legatura stabilita intre atomi neidentici, ca in cazul grupei C=O)

c. Reactii de transpozitie sunt procesele chimice prin care atomii isi schimba pozitiile in molecula prin migratii de atomi sau grupe de atomi. Prin transpozitie se obtin izomeri, de aceea reactia se mai numeste *reactie de izomerizare*.

d. Reactii de eliminare sunt procese chimice cu formare de legaturi multiple, omogene sau eterogene, prin eliminarea a 2 atomi sau grupe de atomi, legate de 2 atomi vecini. In functie de produsul chimic eliminat, procesele se numesc diferit: dehidrogenare, dehalogenare, dehidrohalogenare, dehidratare. Dupa natura reactantului care le initiaza si reactiile de eliminare pot fi *electrophile* (ex.

deshidratarea alcoolilor la alchene) sau *nucleofile* (ex. obtinerea etilenei din clorura de etil in mediu bazic).

e. Reactii de piroliza sunt reactii de descompunere termica la temperaturi peste 650°C , in atmosfera controlata a unor substante cu obtinerea de atomi si radicali liberi, care apoi se recombina in specii moleculare stabile cu structuri chimice diferite (piroliza metanului cu obtinerea elementelor componente, piroliza hidrocarburilor saturate si nesaturate cu obtinerea altor hidrocarburi, etc.). Daca temperatura este inferioara valorii de 650°C reactiile se numesc *de cracare* si se folosesc foarte frecvent in chimia organica pentru sinteza unor hidrocarburi.

2. dupa criteriul **tehnologic**, reactiile organice pot fi de: *halogenare* (obtinerea derivatilor halogenati), *nitrare* (obtinerea nitroderivatilor), *hidrogenare - dehidrogenare* (obtinerea derivatilor saturati sau nesaturati ai diferitelor clase de compusi organici), *alchilare, arilare si alchilarilare* (obtinerea de noi substante organice), *polimerizare, policondensare si poliaditie* (obtinerea polimerilor sintetici), etc.